

SÉRIE A. N° 997

N° D'ORDRE :

1830

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy GIRE

Maitre de Conférences à l'Institut Catholique
de Paris

1^{re} THÈSE. — SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES
CHLOROSELS DE LA MINE DU PLATINE. CONTRI-
BUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES MONO-VARIANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *30* Janvier 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER . . . *Président.*

URBAIN } *Examineurs.*
LEDUC }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 997

N° D'ORDRE :

1830

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy GIRE

Maitre de Conférences à l'Institut Catholique
de Paris

1^{re} THÈSE. — SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES
CHLOROSELS DE LA MINE DU PLATINE. CONTRI-
BUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES MONO-VARIANTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Janvier 1925 devant la Commission d'examen

MM. H. LE CHATELIER . *Président.*

URBAIN } *Examinateurs.*
LEDUC }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof*... Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires..

P. PUISEUX
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.



E. PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER..... Chimie organique.
JOANNIS... .. Chimie (Enseignement P. C. N.)
JANET..... Electrotechnique générale.
WALLERANT..... Minéralogie.
ANDOYER..... Astronomie.
PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécan. céleste.
HAUG..... Géologie.
H. LE CHATELIER. Chimie générale.
G. BERTRAND.... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
CAULLERY..... Zoologie (Évolution des êtres organisés)
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie minérale.
EMILE BOREL Calcul des probabilités et phys. mathém.
MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
ABRAHAM..... Physique.
CARTAN..... Mécanique rationnelle.
LAPICQUE..... Physiologie.
GENTIL..... Géographie physique.
VESSIOT..... Théorie des groupes et calc. des variat.
COTTON..... Physique générale.
DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
C. FABRY..... Physique.
CHARLES PÉREZ ... Zoologie.
LEDUC..... Physique théorique et phys. céleste.
LÉON BERTRAND... Géologie appliquée et géolog. régionale.
DANGEARD..... Botanique.
LESPIEAU Théories chimiques.
RABAUD..... Biologie expérimentale.
PORTIER..... Physiologie comparée.
MAURAIN..... Physique du Globe.
MONTEL..... Mathématiques générales.
WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
DUBOSCQ..... Biologie maritime.
N..... Géométrie supérieure.
HÉRQUARD..... Zoologie.
RÉMY PERRIER ... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
BLAISE..... Chimie organique.
PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).
AUGER..... Chimie analytique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
GUILLET..... Physique.
JULIA..... Mathématiques générales.
MAUGUIN..... Minéralogie.
BLARINGHEM..... Botanique.
MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.

Professeurs.....

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A MON ONCLE GEORGES VRILLET

MON PREMIER MAITRE

A LA MÉMOIRE DE PIERRE DUHEM

MON VÉNÉRÉ MAÎTRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES CHLOROSELS DE LA MINE DU PLATINE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES MONOVARIENTS

INTRODUCTION

M. H. Le Châtelier ⁽¹⁾ avait proposé d'étendre la loi de Pictet-Trouton aux phénomènes analogues à la dissociation du carbonate de calcium.

De Forcrand ⁽²⁾ montra que la concordance était bien meilleure en comparant la sublimation à la dissociation.

Il vérifia cette concordance pour quinze corps dont le gaz carbonique, l'ammoniaque, le chlore et l'eau, et proposa d'admettre 0,030 pour commune valeur du rapport $\frac{Q}{T}$ où Q est la chaleur de transformation, correspondant à la mise en liberté d'une molécule gazeuse, à la température absolue T , où le système atteint la tension d'une atmosphère.

⁽¹⁾ H. LE CHÂTELIER, *C. R.*, **104**, 356 (1887).

⁽²⁾ DE FORCRAND, *C. R.*, **132**, 879 (1901) et *Ann. Chim. Phys.* [7], **28**, 384 (1903).

MM. Matignon ⁽¹⁾ et Bouzat ⁽²⁾ ont donné différentes valeurs de cette constante pour différentes catégories de réactions. Pour les systèmes ne contenant que des solides et un gaz, ils trouvèrent en moyenne :

$$\frac{Q}{T} = 0,032.$$

La règle de Trouton ne semble pas vérifiée aux très basses ni aux très hautes températures. En utilisant les mesures de Greenwood sur les tensions de vapeur du bismuth, de l'étain, du cuivre, celles de K. Onnes, de Travers et Jacqueroed sur les tensions de l'hélium et de l'hydrogène, de Forcrand ⁽³⁾ montra que le rapport $\frac{L}{T}$ varie de 4,5 (Hélium $T = 4,25$) à 27 (cuivre $T = 2583$).

Le rapport $\frac{\lambda}{T}$ où λ est la chaleur de sublimation subit des variations analogues.

Winternitz ⁽⁴⁾ obtint pour l'hydrogène, toujours d'après les résultats de K. Onnes :

$$\frac{\lambda}{T} = 0,015 \quad T = 19.$$

On se demande si la règle $\frac{Q}{T} = 0,032$ est aussi affectée par la température ?

Pour se rendre compte de l'influence de ce facteur sur la valeur du rapport $\frac{Q}{T}$, il faudrait étudier la dissociation thermique d'un certain nombre de composés ayant une constitution chimique semblable, des propriétés analogues et se décomposant à assez haute température en libérant un même gaz ; puis, pour chacun des systèmes ainsi constitués, déter-

⁽¹⁾ C. MATIGNON, *C. R.*, **128**, 103 (1899) et *Ann. Chim. Phys.*, [8], **14**, 21 (1908).

⁽²⁾ BOUZAT, *Ann. Chim. Phys.*, [7], **29**, 305 (1903 et [8], **4**, 145 (1905).

⁽³⁾ DE FORCRAND, *C. R.*, **156** (1913), p. 1438, p. 1650 et p. 1809.

⁽⁴⁾ WINTERNITZ, *Phys. Zeitsch.*, **15**, 397 (1914).

miner la chaleur de réaction à la température normale de dissociation.

Il nous a semblé que les chloroplatinates et les chloro-iridates se prêtaient tout particulièrement à cette étude. On leur attribue une même constitution moléculaire, ils ont les mêmes propriétés et se décomposent au rouge clair en donnant du chlore.

D'où l'idée de ce travail que nous diviserons de la façon suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — « ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DES CHLOROSELS ».

- 1^o Dissociation du chloroplatinate de potassium ;
- 2^o — — — de sodium ;
- 3^o — — — de baryum ;
- 4^o — du chloro-iridate de potassium ;
- 5^o Réaction du chlorure de potassium sur le chloro-iridate de potassium ;
- 6^o Dissociation du chlororhodate de sodium.

DEUXIÈME PARTIE. — « RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR LES CHLOROSELS ÉTUDIÉS ».

TROISIÈME PARTIE. — « ESSAI D'ACCORD ENTRE LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET LA LOI $\frac{Q}{T} = C^{te}$ ».

- 1^o Calcul du rapport $\frac{Q}{T}$ pour les six équilibres étudiés ;
- 2^o Comparaison avec des systèmes se dissociant à différentes températures ;
- 3^o Comparaison des chaleurs de réaction mesurées aux chaleurs calculées à l'aide des courbes de dissociation et des chaleurs spécifiques.

Ces recherches ont été poursuivies à l'Institut Catholique ; cependant je n'y disposais pas des appareils nécessaires aux opérations calorimétriques. M. Matignon, professeur au Collège de France, qui m'avait donné l'idée de ce travail, a bien voulu me permettre d'effectuer ces mesures dans son propre laboratoire ; je tiens à lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie M. le Professeur Le Châtelier de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider cette thèse et des précieuses directions qu'il a bien voulu me donner.

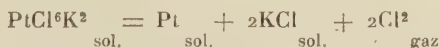
PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOCIATION THERMIQUE DES CHLOROSELS

Considérations générales.

Les premiers chimistes qui ont préparé le chloroplatinate de potassium ont signalé qu'au rouge clair ce sel se décompose en platine, chlorure de potassium et chlore, et que, si longtemps que ce sel soit maintenu à cette température, il reste encore du sel non décomposé. Pour obtenir une décomposition complète, il est nécessaire d'opérer dans un courant d'hydrogène.

Cette décomposition peut s'écrire :



constituant un système monovariant.

Dans tout système monovariant on a la relation exacte :

$$A v dP = \frac{Q}{T} dT \quad (1)$$

où A est l'inverse de l'équivalent mécanique de la calorie, Q et v le dégagement de chaleur et le changement de volume, mesurés sur une même quantité de matière, accompagnant la réaction accomplie à pression et à température constantes.

Si le système ne dégage qu'un seul gaz et lorsque les pressions ne dépassent pas 10 atmosphères, on peut négliger les volumes des corps solides et liquides et remplacer dans

l'équation (1) le changement de volume réel v par le volume du gaz dégagé V . On peut également appliquer les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Si Q est la chaleur de réaction correspondant au dégagement d'une molécule gazeuse, la formule (1), dans ces conditions, devient :

$$ARd \text{ Lg } P = \frac{Q}{T^2} dT \quad (2)$$

ou en prenant comme unité la grande calorie, le kilo et le mètre :

$$0,002d \text{ Lg } P = \frac{Q}{T^2} dT \quad (3)$$

Mais cette équation ne peut s'intégrer sans connaître la variation de Q en fonction de T .

Si l'on considère une transformation réversible se produisant à T et à $T + dT$, on peut, avec l'échauffement et le refroidissement du système entre ces deux températures, avant et après la transformation, établir un cycle. En annulant la somme des effets thermiques le long de ce cycle, on obtient la relation de Kirchoff :

$$dQ = CdT$$

où C est la diminution de la capacité calorifique du système pendant la transformation.

Les chaleurs spécifiques varient également avec la température et peuvent être considérées comme des fonctions entières de la température. Cette variation étant assez lente on admettra que :

$$C = C_0 (1 + \alpha T).$$

On obtient alors après intégration

$$\begin{aligned} 0,002 (\text{Log } P - \text{Log } P_0) \\ = -Q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + C_0 \text{Log } \frac{T}{T_0} + \alpha C_0 (T - T_0) \end{aligned} \quad (4)$$

ou en ordonnant le polynôme :

$$\text{Log } P = \frac{A}{T} + B \text{ Log } T + CT + D.$$

Dans un intervalle de température ne dépassant pas 500°, on peut considérer les chaleurs spécifiques comme constantes et négliger dans l'équation (4) le terme en T.

$$\text{Log } P = \frac{A}{T} + B \text{ Log } T + C$$

Enfin si l'intervalle de température n'excède pas 100°, la variation de Q est elle-même négligeable. La formule (4) se réduit alors à :

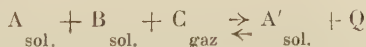
$$0,002 (\text{Log } P - \text{Log } P_0) = -Q_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

ou en transformant les logarithmes népériens en logarithmes vulgaires :

$$Q_0 = \frac{0,00457 \, T T_0}{T - T_0} \log \frac{P}{P_0} \text{ grandes calories,}$$

formule permettant de calculer la chaleur de réaction à la température $\frac{T_0 + T}{2}$ quand on connaît les pressions d'équilibre aux températures T et T₀.

La décomposition des chloroplatinates est-elle réversible? Elle est du genre :



Pour qu'une telle réaction soit possible à une température T, il faut que la tension maxima du gaz dégagé (chlore) soit, à cette température, supérieure à la tension de dissociation du système.

Si Q est la chaleur de réaction, L la chaleur de vaporisation du gaz, la formule générale (2) peut s'écrire :

$$\frac{Q}{T} = \frac{ART}{P} \frac{dP}{dT}$$

pour la dissociation,

$$\frac{L}{T} = \frac{ART}{p} \frac{dp}{dT}$$

pour la vaporisation du gaz.

Si la courbe de dissociation rencontre la courbe de vaporisation pour la température T_1

$$P_1 = p_1$$

et le rapport :

$$\frac{\frac{Q}{T_1}}{\frac{L}{T_1}} = \frac{\frac{dP}{dT}}{\frac{dp}{dT}}$$

est le rapport des coefficients angulaires des tangentes aux deux courbes. Si T_1 est la température d'ébullition du gaz, ce rapport est sensiblement égal à $\frac{32}{21}$. La courbe de dissociation est donc plus relevée sur l'axe des températures que la courbe de vaporisation.



Fig. 1.

Soit OC la courbe de vaporisation du chlore depuis le point triple O jusqu'au point critique C (fig. 1). La courbe de sublimation BO de ce gaz est, d'après la règle de De Forcrand, sensiblement homologue des courbes de dissociation. Si nous imaginons un système dont la courbe de dissociation DC passe par le point critique C du chlore, cette courbe et la courbe BO fixent la zone de réversibilité des réactions dégageant du chlore.

Pour tout système dont la courbe d'équilibre serait

au-dessus de la courbe BO, c'est-à-dire dont la chaleur de réaction est inférieure à la chaleur de sublimation

$$\lambda = L + S \text{ (S est la chaleur de fusion)}$$

la réaction ne peut se faire que dans le sens du dégagement gazeux.

Pour tout système dont la chaleur de réaction est supérieure à la chaleur de réaction Q_c du système qui correspond à la courbe DC, la réaction est réversible pour toutes les températures.

Enfin pour les systèmes ayant une chaleur de réaction Q :

$$L + S < Q < Q_c$$

la réaction est réversible jusqu'à la température où la courbe qui y correspond rencontre la courbe de vaporisation du chlore. Au-delà, la réaction n'est possible que dans le sens du dégagement gazeux.

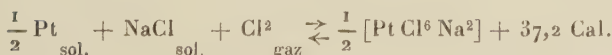
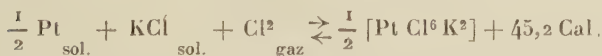
M. Matignon ⁽¹⁾ détermina la valeur Q_c pour différents gaz par la connaissance des données critiques de ces gaz et de l'équation de dissociation d'un système monovariant quelconque en utilisant la relation

$$\frac{Q}{T} = 0,032.$$

Pour le chlore il trouva :

$$Q_c = 10,8 \text{ Cal.},$$

ce qui l'autorisa à admettre la réversibilité de la décomposition des chloroplatinates de potassium et de sodium, dont Thomsen ⁽²⁾ et Pigeon ⁽³⁾ avaient mesuré les chaleurs de formation :



⁽¹⁾ C. MATIGNON, *Ann. Chim. Phys.*, [8], 14, 31 (1908).

⁽²⁾ J. THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.*, 15, 435 (1877).

⁽³⁾ PIGEON, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 2, 464 (1894).

Il vérifia d'ailleurs cette réversibilité ⁽¹⁾ en faisant absorber par le résidu de la décomposition du chloroplatinate de potassium, du chlore introduit avec ce mélange dans un tube scellé.

Aucune donnée thermique n'existait pour les autres systèmes que nous avons étudiés. Une constitution identique ou voisine, des propriétés analogues, permettaient de leur supposer des chaleurs de réaction du même ordre.

(¹) C. MATIGNON, *Zeit. elect. Chem.*, **18**, 742 (1910).

CHAPITRE PREMIER

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

I. — Description de l'appareil.

Par suite de la valeur des métaux de la mine du platine, nous ne pouvions préparer qu'une quantité très limitée (10 à 20 g.) de chaque chlorosel. Nous devions donc les placer dans une enceinte d'un volume aussi réduit que possible de façon à obtenir des tensions assez fortes avant la décomposition totale du sel. Après divers essais, nous nous sommes arrêtés au dispositif représenté par le schéma ci-dessous, (fig. 2) qui,

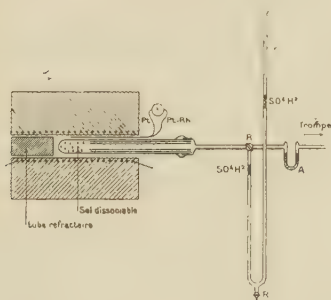


Fig. 2.

dans la suite de nos expériences, nous a donné entière satisfaction.

Le sel à dissocier était disposé au fond d'un tube de porcelaine fermé à un bout, émaillé intérieurement et placé horizontalement dans un four à résistance, de façon que la partie où se trouvait le sel fût dans la zone de température uniforme, la partie libre du four étant remplie par un cylindre en terre

réfractaire. Pour réduire le volume intérieur du tube à réaction, plusieurs autres tubes, également en porcelaine, y étaient enfoncés. Ces tubes, ouverts aux deux bouts, s'emboîtaient librement les uns dans les autres et leur longueur était calculée pour que, l'une de leurs extrémités touchant le bord du tube extérieur, l'autre affleure le sel. En multipliant ainsi les voies de circulation du gaz, on évitait l'obturation pendant la marche des expériences, inconvénient que nous avons rencontré dans un premier dispositif, où l'enceinte était constituée par un thermomètre en porcelaine dont le tube avait un faible diamètre ⁽¹⁾.

Par l'intermédiaire d'un capuchon en verre fixé avec de la cire Golaz, le tube à réaction communiquait, d'une part avec une trompe à mercure, d'autre part avec un manomètre à air libre. Un robinet à trois voies R, permettait d'isoler indifféremment l'une des trois parties de l'appareil ou de les faire communiquer toutes les trois. Pour éviter que le chlore qui ne se serait pas totalement recombiné à la fin d'une expérience ne souillât le mercure de la trompe, un tube en U plein de chaux sodée, A, était intercalé entre le robinet R et la trompe. La grande branche du manomètre avait 2 m. de hauteur, la branche reliée à l'appareil 1 m. Le niveau du mercure dans la petite branche était maintenu à peu près à la même hauteur pour toutes les tensions et aussi élevé que possible de façon à réduire au minimum le volume gazeux. A cet effet, le manomètre était muni à sa partie inférieure d'un robinet R', permettant l'évacuation du mercure en excès. Les additions de mercure se faisaient par la branche à air libre.

Pour éviter que le chlore ne l'attaquât, le mercure du manomètre était surmonté de quelques centimètres d'acide sulfurique et, pour supprimer toute correction relative à cet acide, une même hauteur en était disposée dans les deux branches du manomètre.

(¹) *C. R.*, 174, 1709 (1922).

II. — Mode opératoire.

La température était donnée par un couple Le Châtelier (Pt — Pt, Rh), gradué pour les températures inférieures par comparaison avec un thermomètre à mercure, pour les températures supérieures en prenant deux points fixes : fusion de l'argent, fusion de l'or.

Le vide était fait dans l'appareil à l'aide d'une trompe à mercure, le produit étant à la température ordinaire puis à des températures de plus en plus élevées, jusque 300° à 400°, selon le sel. Il était nécessaire de maintenir le produit à ces températures pendant deux ou trois jours en refaisant fréquemment le vide ou en laissant l'appareil en communication avec la trompe en action, pour arriver enfin à 1/10 de millimètre près au vide donné par le baromètre.

Cette difficulté d'obtenir un vide convenable peut s'expliquer par l'humidité existant dans l'appareil, bien que chacune des parties ait été passée à l'étuve avant le montage et aussi de ce fait que la plupart des sels étudiés, et plus particulièrement le chlororhodate de sodium, absorbent très rapidement l'humidité de l'air quand ils sont anhydres. Chacun de ces sels, après avoir été deshydraté à l'étuve, était chauffé jusqu'à 300° avant d'être introduit dans l'appareil. En outre, bien que les sels, dans la plupart des cas, n'aient pas été pulvérisés très finement, l'air mêlé à leurs particules se libère très lentement et la chaleur ne peut que favoriser son départ. Enfin, ainsi que l'a signalé M. Guichard ⁽¹⁾, la porcelaine occlut toujours une certaine quantité de gaz qu'elle dégage quand on la chauffe dans le vide. Quelquefois, nous avons poussé la température jusqu'à un commencement de dissociation et, laissant ensuite refroidir le corps étudié au-dessous de 300°, refait le vide qui pouvait alors être poussé plus avant.

La vapeur d'eau dégagée pendant l'aspiration et le chauff-

(1) M. GUICHARD, *Ann. Chim.*, [9] 6, 127 (1916).

fage venait d'abord se condenser dans les parties froides de l'appareil, puis était lentement absorbée, partie par l'acide sulfurique du manomètre, partie par la trompe.

Le départ de l'eau était activé par chauffage à la flamme des parties où elle se condensait.

L'eau absorbée par l'acide du manomètre empêchait toute correction relative à cet acide. Le vide une fois obtenu, le tube à réaction était isolé du reste de l'appareil et le manomètre rapidement purgé et rempli à nouveau de mercure avec une quantité égale d'acide dans les deux branches. A ce moment-là, le vide était refait au-dessus du manomètre et, pour plus de sûreté, poussé aussi loin que possible après mise en communication de toutes les parties de l'appareil. La trompe étant alors isolée du système, l'appareil se trouvait prêt pour les mesures.

Pour les faibles tensions, les différences de niveau du mercure dans les branches du manomètre étaient lues à l'aide d'un cathétomètre, pour les tensions dépassant 1 m. de mercure, directement sur une règle graduée en millimètres et fixée sur le bois du manomètre. Néanmoins, l'état d'équilibre était toujours vérifié à l'aide du cathétomètre dont la lunette, dirigée sur le niveau du mercure dans la petite branche de l'appareil, permettait de suivre les moindres variations de pression.

La grande difficulté de ces mesures vient, ainsi que l'a fait remarquer M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾, de l'extrême lenteur avec laquelle s'établissent les tensions de dissociation. Aussi, pour chaque température, avons-nous observé le phénomène chimique dans les deux sens, dissociation et combinaison, afin d'éviter l'erreur en plus ou en moins provenant d'une lecture trop hâtive.

Les chiffres trouvés dans un sens et dans l'autre étaient parfaitement concordants, mais il a fallu quelquefois attendre

(1) H. LE CHATELIER, *Sur les chaleurs latentes de dissociation*, p. 483.

plus de deux heures pour que la tension, ayant déjà approximativement la valeur de la tension à l'équilibre, prenne sa valeur constante. Pour les hautes températures, les moindres variations de température entraînant une très grande variation de pression, il est nécessaire de faire une moyenne de plusieurs valeurs obtenues dans le sens de la décomposition et de celui de la combinaison.

La tension était donnée par la différence entre les niveaux du mercure dans la grande et dans la petite branches du manomètre, ajoutée à la pression atmosphérique au moment de la mesure.

Les corrections relatives à l'acide sulfurique étaient éliminées comme on l'a vu plus haut. Les branches du manomètre ayant toutes les deux le même diamètre, les corrections de capillarité s'éliminaient également. Le manomètre et un baromètre Fortin à tube assez large étant placés dans la même partie du laboratoire, la correction due à la température était faite sur la tension elle-même.

III. — Précision des mesures.

Dans les expériences qui vont suivre, la phase gazeuse des systèmes est formée non seulement du chlore dégagé mais aussi des vapeurs des chlorosels et chlorures en réaction. Mais entre 500° et 1 000° C., ces corps ont des tensions de vapeur assez faibles pour être négligées. D'autre part, dans ce même intervalle de température, les pressions mesurées n'ont pas atteint trois atmosphères, on peut donc leur appliquer la formule générale :

$$0,002d \operatorname{Log} P = \frac{Q}{T^2} dT,$$

ou en passant aux logarithmes vulgaires :

$$d \log P = \frac{Q}{T} \frac{1}{0,00457T} dT.$$

En prenant approximativement $\frac{Q}{T} = 0,032$ et comme température moyenne des expériences :

$T = 1000^{\circ}$ (Températures extrêmes $T = 700^{\circ}$, $T = 1200^{\circ}$)
il vient :

$$d \log P = 0,007 dT.$$

A une erreur de 1° sur la température correspond une erreur de 0,007 sur $\log P$, donc une erreur de 2/100 sur la pression.

Le galvanomètre du couple ne nous permettait pas d'apprécier la température à moins de 2° près. Ainsi qu'il a été dit plus haut, les pressions inférieures à 1 m. étaient lues au cathétomètre donnant le 1/10 de mm.; au-delà d'un mètre, elles étaient mesurées sur une règle graduée en millimètres. L'erreur principale porte sur la température. Les tensions sont donc données à 4/100 près.

CHAPITRE II

APPLICATION AUX SYSTÈMES ÉTUDIÉS

I. — Dissociation du chloroplatinate de potassium.

a) *Préparation du sel.*

Il a été dissous un creuset de platine dans l'eau régale. La liqueur obtenue fut évaporée, reprise par l'eau et, après neutralisation par le carbonate de sodium, réduite à l'ébullition par le formiate acide de sodium.

Le platine et l'iridium allié au platine qui s'étaient déposés sous forme de noir de platine et d'iridium, furent alors lavés à l'acide chlorhydrique et à l'eau, séchés, calcinés fortement au chalumeau et enfin pesés :

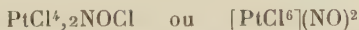
Pt + Ir. 10,338 g.

Le mélange fut à nouveau dissous dans l'eau régale à température aussi basse que possible. La solution évaporée et reprise par l'eau fut filtrée et le résidu d'iridium non dissous taré :

Ir. 0,021 g. 0,2 o/o du mélange.

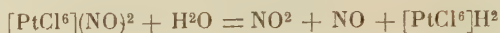
La solution d'acide chloroplatinique fut à nouveau neutralisée et réduite comme précédemment et le noir de platine obtenu traité par le procédé Dittmar et Mac Arthur⁽¹⁾.

En effet, quand on dissout le platine dans l'eau régale, il se forme toujours une petite quantité d'un complexe nitrosé assez stable, de formule :



(1) DITTMAR et MAC ARTHUR, *Trans. of Roy. Soc. Edinburg*, 33, p. 561.

qui n'est décomposé que lorsqu'ayant ajouté un excès d'acide chlorhydrique et évaporé à siccité, on reprend plusieurs fois par l'eau et l'acide chlorhydrique :



Les vapeurs nitreuses se dissolvent à nouveau dans la solution et redonnent un peu de chlorure de nitrosyle et de complexe nitrosé, et ainsi de suite, de sorte que l'on n'est jamais sûr que la décomposition de ces produits soit intégrale, ainsi que nous avons pu nous en rendre compte en chauffant du chloroplatinate de potassium préparé à partir d'une telle solution. De plus, comme il se forme toujours un peu d'acide chloroplatineux, il faut ensuite traiter la solution par le chlore.

Le procédé Dittmar, infiniment plus simple, consiste à traiter le noir de platine par du chlore dissous dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Après avoir introduit le noir de platine dans un grand flacon à moitié rempli d'acide chlorhydrique à 22° Bé, on fait passer un courant de chlore de façon à chasser tout l'air et à saturer à refus la solution. On bouche alors le flacon que l'on agite, le chlore est absorbé ; on sature à nouveau de chlore et l'on agite encore. L'attaque est d'autant plus rapide que l'on agite plus souvent. Elle serait même très rapide si l'agitation se faisait constamment pendant le passage du chlore.

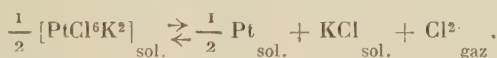
Avec un flacon d'un litre, rempli à moitié d'acide chlorhydrique, en agitant quelques minutes trois ou quatre fois par heure, on a pu en trois heures faire dissoudre 10 grammes de platine, obtenant ainsi une solution chlorhydrique d'acide chloroplatinique, PtCl^6H^2 , qui fut évaporée doucement au bain-marie jusqu'à cristallisation. Les grosses aiguilles rouges, $\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6\text{H}_2\text{O}$, que l'on obtient constituent la matière première pour l'obtention des chloroplatinates. On les dissout dans l'eau et cette solution est filtrée et traitée par une solution saturée de chlorure de potassium. Le chloroplatinate,

PtCl^6K^2 , formé alors, se dépose aussitôt sous forme d'une poussière jaune vif formée de petits octaèdres. Ce sel, peu soluble dans l'eau, moins soluble encore dans l'eau contenant du chlorure de potassium, est insoluble dans l'alcool. La partie restant en solution sera donc récupérée par addition d'alcool. Le précipité séparé de la liqueur mère est lavé plusieurs fois à l'eau additionnée d'alcool pour enlever le chlorure de potassium dont il est imprégné, puis il est séché à l'étuve, chauffé jusque vers 300° et enfin introduit dans l'appareil.

b) *Dissociation.*

La décomposition commence vers 600° et le chlore dégagé se recombine intégralement si on laisse le système se refroidir lentement. Le platine obtenu par dissociation du sel se présente sous forme d'une masse très spongieuse beaucoup moins divisée que celles qu'on obtient par décomposition du chloroplatinate d'ammonium.

On peut représenter la transformation par l'équation :



Le tableau (I) donne toute la série des tensions mesurées aux différentes températures.

c) *Discussion des résultats.*

Nous représenterons géométriquement les résultats obtenus en portant en ordonnées le produit des logarithmes népériens des pressions par le facteur constant 0,002 et en abscisses l'inverse des températures absolues.

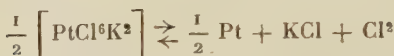
Pour chaque point la tangente trigonométrique de la droite tangente à la courbe en ce point donnera la valeur de la chaleur de réaction à la température correspondante ainsi qu'il ressort de l'équation générale :

$$0,002d \text{ Lg } P = \frac{Q}{T^2} dT$$

Dans le cas présent, la courbe d'équilibre se compose sensiblement de deux fragments de droite se coupant pour

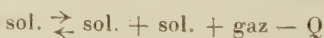
$$T = 774 + 273,$$

TABLEAU I



Température degrés C.	Température absolue	Tensions observées en mm. de Hg
607	880	4,4
620	893	5,8
626	899	6,9
642	915	9,9
656	929	12,5
676	949	18,4
679	952	21,9
708	981	39,2
717	990	45,1
719	992	47,2
733	1006	62,4
738	1011	66,1
747	1020	84,6
763	1036	101
779	1052	173
798	1071	225
801	1074	245
806	1079	270
819	1092	351
837	1110	478
842	1115	571
854	1127	681
865	1138	835
893	1166	1480
921	1194	1750

La seconde partie est plus relevée que la première sur l'axe des abscisses, figure 1, ce qui indique un changement brusque dans la chaleur de réaction. Or le chlorure de potassium fond à 772°C (1). A cette température, une phase liquide apparaît dans le système. L'équilibre, du genre :



(1) PLATO, *Zeitsch. phys. Chem.*, **55**, 735 (1906).

passe au genre

$$\text{sol.} \rightleftharpoons \text{sol.} + \text{liq.} + \text{gaz} - Q'.$$

La variance ne change pas et la variation de volume des phases liquides et solides pouvant être négligé en présence

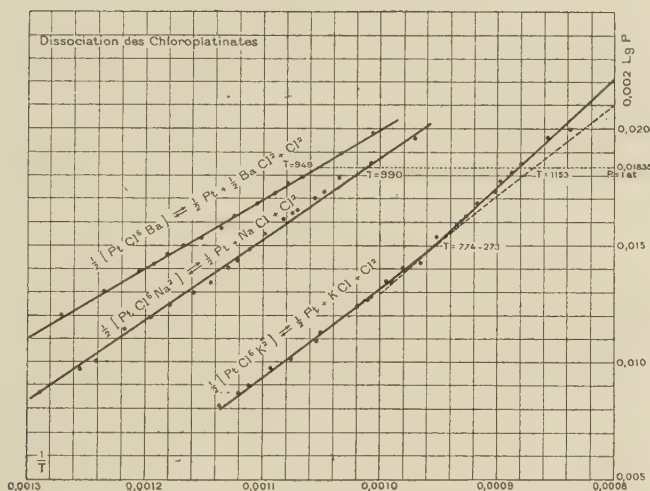


Fig. 3.

du volume gazeux, l'équilibre au point de fusion peut se représenter dans l'un et l'autre cas par

$$0,002 d \text{ Lg } P = \frac{Q}{T^2} dT, \text{ (avant fusion)}$$

$$0,002 d \text{ Lg } P = \frac{Q'}{T^2} dT, \text{ (après fusion),}$$

T est la température absolue de fusion et P la pression commune aux deux systèmes en ce point.

Q étant la chaleur de réaction correspondant à la combinaison d'une molécule gazeuse dans le premier cas, Q' est la même chaleur de réaction, augmentée de la chaleur de fusion

d'une molécule de chlorure de potassium qui est de même signe qu'elle.

La substitution d'une phase liquide à une phase solide du système monovariant, dans le membre où se trouve la phase gazeuse, a pour effet d'augmenter le coefficient angulaire de la tangente à la courbe d'équilibre en ce point. La fusion du chlorure de potassium produit donc un relèvement de la courbe de dissociation. Ce relèvement a été signalé par M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ à propos de l'hydrate de chlore. Il est ici très évident et si l'on admet que dans l'intervalle de température considéré les courbes d'équilibre sont des droites, par le calcul de leur coefficient angulaire on obtient Q et Q' :

$$Q = 38,6 \text{ Cal.}$$

$$Q' = 46,0 \text{ »}$$

et pour la chaleur de fusion d'une molécule de chlorure de potassium :

$$Q' - Q = 7,4 \text{ Cal.}$$

Zemczuzny et Rambach ⁽²⁾ ont trouvé expérimentalement :

$$4,69 \text{ Cal.}$$

Le chloroplatinate de potassium se dissout-il dans le chlorure de potassium fondu?

Nous avons établi le diagramme de refroidissement d'une quantité déterminée de chlorure de potassium porté au-delà de sa température de fusion, puis le diagramme de refroidissement du même chlorure fondu dans lequel on avait jeté quelques cristaux de chloroplatinate de potassium.

Dans les deux cas, on obtint un palier de solidification de même longueur (3 minutes $1/2$) pour $t = 775^{\circ}$.

La partie centrale du culot solide obtenu contenait au milieu du chlorure de potassium de petites masses rougeâtres

(1) H. LE CHATELIER, *Equilibres Chimiques*, p. 159.

(2) ZEMCZUZYNY ET RAMBACH, *Zeit. Anorg. Chem.*, **65**, 424 (1910).

monoréfringentes, ces particules rougeâtres étaient assez bien distribuées sur toute la hauteur du culot alors que le chloroplatinate est bien plus dense $d = 3,50$ que le chlorure $d = 1,98$.

Dans un creuset contenant du chlorure de potassium en fusion, nous avons jeté une quantité un peu plus considérable de PtCl^6K^2 et après quelques minutes, refroidis assez rapidement le mélange. Le culot solide qui résultait était uniformément tacheté et veiné de jaunâtre. L'examen microscopique révéla dans la masse du chlorure de très fines dendrites monoréfringentes ⁽¹⁾. Ces dendrites ne se dissolvaient pas dans l'eau saturée de chlorure ; mais dissoutes lentement dans l'eau pure en quantité suffisante, elles donnaient par recristallisation des octaèdres de chloroplatinate.

Ces dendrites proviendraient-elles de cristaux mixtes de chlorure et de chloroplatinate où la solubilité de PtCl^6K^2 serait plus grande à haute température ? Le diagramme de refroidissement ainsi que la régularité de la courbe de dissociation après la température de fusion contredisent cette hypothèse.

Il y a donc une légère dissolution donnant un eutectique ainsi que semblerait le prouver l'aspect du culot solide pour de faibles proportions de PtCl^6K^2 .

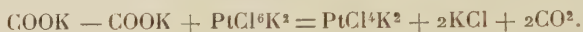
Cette légère dissolution expliquerait la valeur un peu forte 7,4 Cal. trouvée pour la chaleur de fusion de KCl. Ce chiffre représentant la chaleur de fusion augmentée de la chaleur de dissolution du chloroplatinate dissous.

Le chloroplatinate étant en grand excès la phase liquide a une composition constante pour chaque température ; la nature de l'équilibre ne change pas du fait de la dissolution.

(1) Nous tenons à remercier ici M. l'abbé Gaudefroy, professeur de Minéralogie à l'Institut Catholique qui a bien voulu examiner lui-même nos cristallisations et dont les conseils nous furent très précieux.

d) *Stabilité du chloroplatinite de potassium.*

Le chloroplatinite, PtCl^4K^2 , a été préparé par la méthode de M. Vèzes ⁽¹⁾, en traitant à l'ébullition le chloroplatinate en suspension dans l'eau par une quantité équimoléculaire d'oxalate neutre de potassium.



La réaction est assez lente. Après plusieurs heures, le volume de solution étant convenablement réduit, la majeure partie du chloroplatinite se dépose. Nous l'avons purifié : 1° en le dissolvant dans la plus petite quantité d'eau possible, pour éliminer le chloroplatinate qui n'aurait pas été transformé ; 2° après la cristallisation, par lavage à l'eau alcoolisée pour éliminer le chlorure de potassium qui se serait déposé.

Les prismes quadratiques rouges, PtCl^4K^2 , ainsi obtenus, après dessiccation à l'étuve, étaient mis dans l'appareil à dissociation et chauffés progressivement.

La décomposition commence un peu après 500°, mais il est impossible d'obtenir une tension fixe.

La pression du chlore pour une même température diminue peu à peu. C'est ainsi que la température ayant été portée et maintenue à 600°, il se produisit rapidement une tension d'environ 12 mm., qui après plusieurs heures s'abaissa à 4 mm. De même :

Le 10 juin à 18 heures, après 4 heures à 720°

$$P = 62,3 \text{ mm.}$$

Le 11 juin à 15 heures, après 5 heures à 720°

$$P = 50,2 \text{ mm.}$$

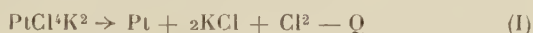
Le tableau I des tensions de dissociation du chloroplatinate donne pour les températures correspondantes :

$t = 607^\circ$	$P = 4,4 \text{ mm.}$
$t = 719^\circ$	$P = 47,2 \text{ mm.}$

(1) M. VÈZES, *Bl. Soc. Chim.*, (3), 19, 879 (1898).

On voit que la pression du chlore, pour une température donnée, tend vers la tension de dissociation du chloroplatinate à cette température. Le produit retiré du four après avoir été maintenu pendant plusieurs jours de 700° à 750°, ne contenait plus de chloroplatinite. A côté du chlorure de potassium et du platine (celui-ci presque uniquement dans la portion du tube ayant atteint les plus hautes températures) on ne trouvait que du chloroplatinate de potassium.

On peut imaginer deux systèmes de transformations succédant à la décomposition du chloroplatinite.

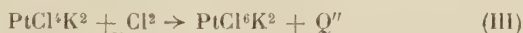


et pouvant donner le chloroplatinate :

1° Le chlore provenant du chloroplatinite décomposé, ayant une tension supérieure à la tension d'équilibre du chloroplatinate à la même température, se recombinerait peu à peu avec le chlorure de potassium et le platine pour faire le chloroplatinate jusqu'à ce que la tension ait pris sa valeur d'équilibre, suivant la réaction :



2° Le chlore provenant de la décomposition d'une partie du chloroplatinite, se fixerait sur le sel non décomposé pour donner le chloroplatinate



Thomsen (1) a mesuré Q. Il a trouvé pour 1Cl² dégagé :

$$Q = 45,17 \text{ Cal.}$$

et par comparaison avec le chloroplatinate de sodium il a obtenu pour Q'

$$Q' = 44,8 \text{ Cal.}$$

Pigeon (2) obtint directement

$$Q' = 45,2 \text{ Cal.}$$

(1) THOMSEN, *loc. cit.*, p. 9.

(2) PIGEON, *loc. cit.*, p. 9.

De ces valeurs on déduit

$$Q'' = 45,2 \text{ Cal.}$$

La chaleur de réaction correspondant à une molécule gazeuse est donc à peu près la même pour les transformations I, II et III.

Comme le chloroplatinite de potassium à 700° se transforme progressivement et totalement en chloroplatinate et que, d'autre part dans la décomposition thermique du chloroplatinate, il n'apparaît pas de chloroplatinite, ainsi que nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, on en conclut que la transformation II doit être beaucoup plus rapide que la transformation III.

Il est cependant nécessaire de remarquer que les chaleurs données par Thomsen et Pigeon correspondent à des réactions s'effectuant à la température ordinaire et non à 700°.

II. — Dissociation du chloroplatinate de sodium.

a) *Préparation du sel.*

On obtient le chloroplatinate de sodium en neutralisant la solution d'acide chloroplatinique par une solution de carbonate de sodium. Même assez peu concentrées, les solutions alcalines détruisent légèrement l'acide chloroplatinique pour donner les platmates :



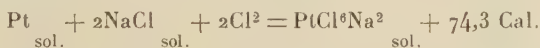
Pour éviter cette décomposition, nous versions peu à peu et jusqu'à neutralisation la solution très étendue (environ décimale) de carbonate de sodium dans la solution froide et également très étendue d'acide chloroplatinique, en agitant continuellement le mélange. Un léger louche trouble alors la solution qui est filtrée puis évaporée à froid dans le vide sulfurique jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi de gros prismes tricliniques rouge clair à six molécules d'eau :



tels que les a décrits de Marignac ⁽¹⁾ Après les avoir nettoyés au pinceau pour séparer les quelques petits cristaux de chlorure provenant de la légère décomposition de PtCl_6H^2 , on les déshydrate par chauffage à l'étuve à 100° . Le sel se présente alors sous la forme d'une poudre jaune très pâle, plus pâle que le chloroplatinate de potassium. Après avoir porté cette poudre à 300° , on l'introduit dans l'appareil à dissociation que l'on chauffe progressivement.

b) *Dissociation.*

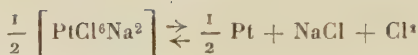
Dans la thermochimie de Berthelot, on trouve 74,3 Cal. comme chaleur de formation d'une molécule de chloroplatinate de sodium :



soit 37,15 Cal. pour la fixation d'une molécule de chlore, valeur qui, comparée à la chaleur de formation du chloroplatinate de potassium : 45,2 pour un même dégagement gazeux, semble indiquer que le sel de sodium doit se dissocier à plus basse température que le sel de potassium. De fait, la décomposition commence un peu avant 500° et la réaction est parfaitement réversible. La tension atteint un atmosphère à 717° . Les valeurs de la tension pour chaque température sont données dans le tableau II.

(1) DE MARIGNAC, *Recherches sur les formes cristallines*, p. 27.

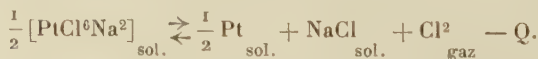
TABLEAU II



Températures degrés C.	Températures absolues	Tensions observées en mm. de Hg
503	776	6,0
523	796	10,0
536	809	10,7
548	822	23,2
563	836	30,1
575	848	40,1
590	863	51,7
601	874	64,4
612	885	84,3
619	892	105
627	900	130
638	911	182
651	924	252
658	931	283
662	935	304
675	948	397
682	955	448
694	967	605
720	993	848
758	1031	1450

c) *Critique des résultats.*

Le chlorure de sodium fond à 801°, la mesure de tension n'ayant pas été faite au-delà de 758°, aucune phase liquide n'apparaît dans le système ainsi que le prouve l'examen du produit après l'expérience, et la courbe de dissociation obtenue en prenant les mêmes coordonnées que précédemment est régulière et sensiblement une droite (fig. 3). La réaction peut alors se schématiser par l'équation :



Le diagramme d'équilibre donne pour la température normale de dissociation :

$$T = 717 + 273.$$

III. — Dissociation du chloroplatinate de baryum.

a) Préparation du sel.

La liqueur d'acide chloroplatinique fut neutralisée par une solution très étendue de baryte, en prenant les précautions indiquées à propos du chloroplatinate de sodium. L'évaporation dans le vide de la solution filtrée laissait de grosses tables monocliniques rouge-orange, PtCl^6Ba , $6\text{H}^2\text{O}$, décrites par Topsoë⁽¹⁾ et Bonsdorff⁽²⁾, se déshydratant complètement à 100° .

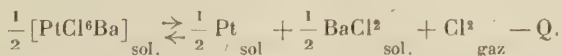
Comme les sels précédents, le chloroplatinate de baryum fut chauffé jusqu'à 300° avant d'être placé dans le tube à dissociation.

b) Dissociation.

Il n'existait aucune donnée thermique relative à ce sel, permettant de fixer, *a priori*, sa stabilité par rapport aux deux précédents.

C'est un peu après 400° que la réaction commence. Elle est réversible dans les limites où nous l'avons étudiée, c'est-à-dire jusqu'à 721° , température pour laquelle la tension de dissociation dépasse deux atmosphères.

L'examen de la substance après l'expérience montre que, dans ces limites, aucune phase liquide n'apparaît dans le système. Le chlorure de baryum ne fond d'ailleurs qu'au-delà de 800° . On représentera donc l'équilibre selon l'équation :

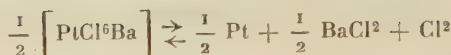


Les résultats sont donnés dans le tableau III et la courbe d'équilibre à la figure 3.

(¹) TOPSOE, Rés. du Bull. de la Soc. Royale Danoise pour 1868.

(²) BONSDORFF, Pogg. Ann., 17, 250.

TABLEAU III



Température degrés C.	Températures absolues	Tensions observées en mm. de Hg
428	701	4,6
458	731	9,8
486	759	14,8
514	787	31,2
537	810	54,8
556	829	80,3
565	838	95,0
574	847	115
584	857	141
595	868	172
607	880	210
617	890	268
632	905	353
645	918	435
655	928	531
665	938	617
695	968	1040
721	994	1600

Le diagramme d'équilibre est exactement une droite, il permet de déterminer la température normale de dissociation :

$$T = 676 + 273 = 949^{\circ}.$$

IV. — Dissociation du chloro-iridate de potassium.

a) Préparation du sel.

Le plus ancien procédé indiqué pour la préparation du chloro-iridate de potassium ⁽¹⁾, IrCl_6K^2 , consiste à chauffer au rouge sombre, dans une atmosphère de chlore, un mélange intime de noir d'iridium et de chlorure de potassium finement pulvérisé :



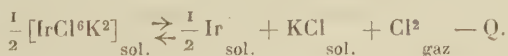
⁽¹⁾ FREMY, *Encycl. Chim.*, t. III, 17^e cahier, p. 158.

Ce corps étant très peu soluble dans l'eau, surtout en présence d'un excès de chlorure de potassium, il reste toujours mélangé à un peu d'iridium ⁽¹⁾. Pour le purifier, nous l'avons d'abord agité avec un peu d'eau pour enlever les dernières traces de chlorure de potassium, puis essoré et mis dans une quantité d'eau tiède suffisante pour dissoudre la totalité du chloro-iridate. La solution est alors filtrée pour séparer le métal et additionnée d'une solution saturée de chlorure de potassium qui précipite la presque totalité du chloro-iridate sous forme de petits octaèdres noirâtres, IrCl_6K_2 , anhydres, isomorphes du chloroplatinate de potassium, qui ont été décrits avec précision par M. Delépine ⁽²⁾. Ces petits cristaux séparés de la liqueur par filtration sont lavés à l'eau additionnée d'alcool, puis essorés et enfin deséchés et chauffés comme les sels précédents.

On aurait pu séparer le chloro-iridate de la solution en le précipitant par l'alcool, mais le précipité ainsi obtenu se trouve sous forme d'une poudre rougeâtre, impalpable, très difficile à filtrer et il aurait fallu l'agglomérer avant de l'introduire dans l'appareil à dissociation.

b) *Dissociation.*

On sait depuis longtemps que le chloro-iridate de potassium, comme d'ailleurs le chloroplatinate, se décompose au rouge clair en métal, chlorure et chlore. Le mode de préparation indiqué plus haut montre la réversibilité de cette réaction qui alors peut se représenter par la relation :



La décomposition commence vers 575°. Nous l'avons suivie jusqu'à 844°, la tension à cette température est de

⁽¹⁾ Nous avons eu la bonne fortune de trouver au laboratoire de l'Institut Catholique du chloro-iridate ainsi préparé que nous n'avons eu qu'à purifier.

⁽²⁾ DELÉPINE. *C. R.*, **146**, 1267 (1908).

933 mm. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau IV.

Le produit sorti de l'appareil après l'expérience a l'aspect grenu. Il est friable surtout à la surface où il est facile d'observer des plages brillantes de chlorure de potassium fondu.

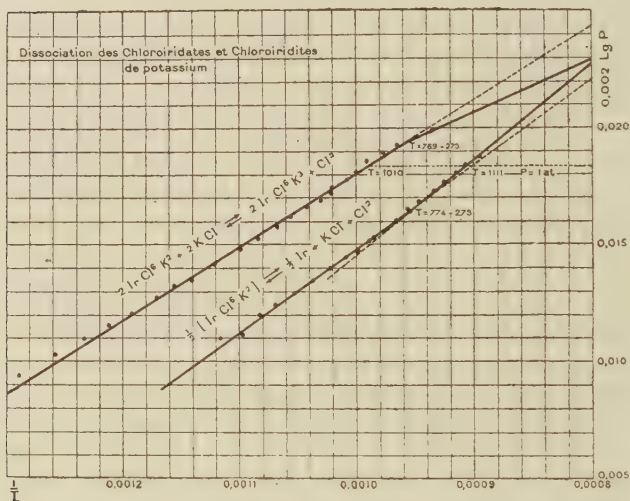


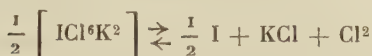
Fig. 4.

c) Critique des résultats.

Ainsi que pour le chloroplatinate de potassium, la phase KCl liquide s'est substituée à la phase KCl solide dans le second membre de la réaction à la température de fusion de ce sel.

Le diagramme (fig. 4) montre, à partir de 774° C., un très léger redressement de la courbe d'équilibre correspondant à la chaleur de fusion d'une molécule de chlorure de potassium. Si l'on admet que, de part et d'autre de ce point, la courbe d'équilibre est une droite, les coefficients angulaires

TABLEAU IV



Température degrés C.	Températures absolues	Tensions observées en mm. de Hg
574	847	9,2
600	873	14,6
623	896	18,7
638	911	20,0
651	924	30,7
663	936	38,1
678	951	50,4
692	965	64,1
706	979	83,0
719	992	106
729	1002	125
739	1012	154
741	1014	160
751	1024	189
762	1035	243
774	1047	302
784	1057	346
798	1071	439
808	1081	541
810	1083	543
820	1093	653
830	1103	763
844	1117	933

de ces deux fragments de droite donnent les chaleurs de réaction avant et après la fusion du chlorure :

$$Q = 36,1 \text{ Cal.}$$

$$Q' = 41,2 \text{ Cal.}$$

Ce qui fait :

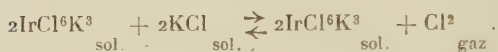
$$41,2 - 36,1 = 5,1 \text{ Cal.}$$

pour la chaleur de fusion d'une molécule de KCl.

Pour savoir si le chlorure de potassium fondu dissout le chloro iridate, nous avons introduit dans un creuset, contenant KCl fondu, quelques cristaux de IrCl_2K et examiné le culot solide après refroidissement. Le chloro-iridite qui se fait alors, ainsi que nous le verrons dans le paragraphe sui-

vant, se diffuse dans la masse de chlorure, tandis que les fragments rouges de chloro-iridate non décomposé, du fait de leur forte densité, $d = 3,546$, se trouvent rassemblés au fond du culot. Il n'y a donc pas dissolution sensible; la chaleur de fusion que nous avons obtenue à l'aide du diagramme d'équilibre semble le confirmer.

V. — Étude de l'équilibre :



Dans la préparation du chloro-iridate de potassium par le procédé que nous avons rappelé, il est recommandé de ne pas dépasser le rouge sombre pour éviter la formation du chloro-iridite, IrCl^6K^3 , le chloro-iridate formé réagissant sur le chlorure en excès.

Nous avons cherché à savoir quelles étaient les conditions d'existence de ces deux réactions. Pour cela, on introduisait dans l'appareil à dissociation un mélange intime de chloro-iridate et de chlorure de potassium contenant de six à huit fois la quantité de chlorure théoriquement nécessaire.

a) *Préparation du mélange.*

Le chlorure de potassium était préparé à partir du chlorure pur « Poulenc », purifié d'abord par dissolution et précipitation avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis à nouveau par dissolution et cristallisation. Les deux sels, très finement pulvérisés séparément, étaient mélangés, partie par partie, au mortier d'agate, et le mélange total repassé ensuite au mortier.

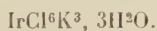
L'expérience a montré que ces précautions étaient nécessaires. Le système retiré de l'appareil après une série de mesures, ayant été seulement finement concassé et mélangé grossièrement à de nouvelles quantités de chloro-iridate et

de chlorure, puis remis dans le tube à dissociation, donna des tensions trop faibles et peu régulières. Ce produit examiné à nouveau contenait un peu d'iridium métallique. Dans certaines parties du mélange, le chloro-iridate s'était dissocié, ce qui ne se produisit pas pour les mélanges bien intimes et contenant une quantité suffisante de chlorure de potassium.

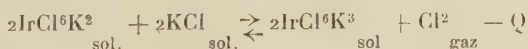
b) *Dissociation.*

La réaction commença un peu avant 500° et est parfaitement réversible, tout le chlore dégagé est réabsorbé à la condition de refroidir très lentement le système. La tension est normale à 737°, température inférieure de 100° environ à la température normale de dissociation du chloro-iridate.

La dernière tension mesurée, on laissa refroidir le mélange très rapidement de façon à pouvoir examiner les produits de la réaction. Le mélange sorti de l'appareil était d'abord pulvérisé dans un peu d'eau afin de le débarrasser de la majeure partie du chlorure de potassium. Différentes fractions du reste étaient ensuite dissoutes dans quelques centimètres cubes d'eau et, après cristallisation, examinées au microscope. Les solutions étaient de couleur brun verdâtre. Elles laissaient déposer, avec du chlorure de potassium, des cristaux octaédriques de chloro-iridate et des tablettes quadratiques de chloro-iridite :

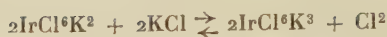


Les remarques précédentes permettent d'affirmer que les tensions mesurées correspondent bien au seul système monovariant :



système analogue à celui qui donne le ferri-cyanure de potassium par action du chlore sur le ferrocyanure. Les tensions observées sont notées dans le tableau V.

TABLEAU V



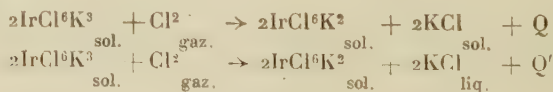
Températures degrés C.	Températures absolues	Tensions observées en mm. de Hg
480	753	3,8
503	776	8,3
522	795	13,3
538	811	18,6
552	825	24,3
565	838	32,0
582	855	44,4
593	866	57,5
603	876	67,9
619	892	92,8
637	910	131
650	923	163
663	936	214
674	947	262
687	960	326
698	971	365
705	978	437
707	980	470
719	992	577
727	1000	664
736	1009	828
752	1025	992
763	1036	1160
795	1068	1610

c) *Critique des résultats.*

Nous n'avons pu mesurer qu'une seule tension au-delà du point de fusion du chlorure de potassium. A partir de cette température, le système devient :



la phase KCl liquide se substituant à la phase KCl solide dans le premier membre de la réaction. Appelons Q et Q' les chaleurs de réaction du système à la température de fusion, pour KCl solide et KCl liquide. En considérant les réactions dans le sens de la combinaison du chlore, nous avons :



Q' étant inférieur à Q de la chaleur de fusion de 2KCl . En appliquant le raisonnement déjà fait (page 21), puisqu'à la température de fusion du chlorure la tension du chlore est la même pour les deux systèmes, le coefficient angulaire de la tangente à la courbe d'équilibre qui est égal à la chaleur de réaction doit, à cette température, diminuer brusquement de la valeur de la chaleur de fusion de deux molécules de chlorure de potassium. La fusion du chlorure, dans ce cas, a donc pour effet d'incliner la courbe d'équilibre sur l'axe des abscisses. Ne possédant qu'une valeur de la pression au-dessus de la température de fusion, nous ne pouvions tracer cette seconde partie de la courbe d'équilibre permettant de fixer et la température et la chaleur de fusion du chlorure de potassium.

Nous avons cherché par un autre procédé à déterminer exactement, dans les conditions de l'expérience, cette température de fusion.

Pour cela, nous avons introduit 4 g. environ du mélange réactionnel dans un tube de quartz fondu de $1/2$ cm. de diamètre et fermé à un bout, puis fait pénétrer la soudure du couple thermo-électrique au sein du mélange. Afin d'éviter l'attaque du couple par le chlore, nous l'avions recouvert d'une gaine très serrée de fil d'amianté, l'attaque fut, dans ces conditions, insignifiante. L'extrémité du tube de quartz contenant le mélange fut mise dans le four électrique et maintenue une heure à 300° . Le tube fut alors fermé à la cire Golaz, la résistance du circuit électrique réglée de façon que le four pût atteindre en moins d'une heure une température de 900° et la température notée de minute en minute. Nous avons obtenu ainsi un palier pour 769° , l'échauffement se faisant d'une façon progressive et régulière au-dessus et au-dessous de cette température (fig. 5).

L'abaissement de la température de fusion 769° au lieu de 774° s'explique par la dissolution d'un peu de chloro-iridite dans le chlorure fondu ainsi que nous l'avons constaté précé-

demment (p. 34). L'allure du diagramme après fusion montre par sa régularité que le chloro-iridite reste en excès dans le mélange donc que ce système demeure « complet » puisque la phase liquide a une composition constante.

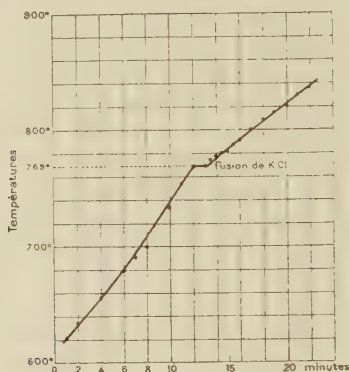


Fig. 5. — Diagramme d'échauffement de $(\text{IrCl}_6\text{K}_2 + \text{KCl})$.

Si l'on prend 769° comme température de fusion de KCl dans les conditions de l'expérience, les deux parties de la courbe d'équilibre doivent se rencontrer pour cette température.

La partie de la courbe d'équilibre (fig. 4) correspondant à KCl solide est une droite.

Elle permet de déterminer la chaleur de réaction du système avant la fusion du chlorure de potassium.

$$Q = 32,1 \text{ Cal.}$$

En admettant comme seconde partie de la courbe d'équilibre la droite passant par les deux points :

$$\begin{array}{ll} T_1 = 769 + 273 & P_1 = 1230 \text{ mm.} \\ T_2 = 795 + 273 & P_2 = 1610 \text{ mm.} \end{array}$$

On obtient comme chaleur de réaction du système où le chlorure de potassium est fondu :

$$Q' = 23,3 \text{ Cal.}$$

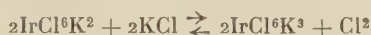
Et comme chaleur de fusion de 2 KCl :

$$Q - Q' = 8,8$$

$$4,4 \text{ Cal. pour 1 KCl}$$

Cette chaleur est plus faible que les précédentes, ce qui s'explique par le fait qu'elle représente, non pas la chaleur de fusion du chlorure, mais cette chaleur diminuée de la chaleur de dissolution du chloro-iridite dissous.

La courbe d'équilibre du système (fig. 5).



donne pour chaque pression du chlore la limite supérieure des températures où l'on peut préparer le chloro-iridate de potassium, par action du chlore sur le mélange intime d'iridium et de chlorure de potassium.

VI. — Dissociation du chlororhodate de sodium.

a) Préparation du sel.

La petite quantité de ce sel dont nous disposions (10 g.) avait été préparée par action du chlore au rouge naissant sur un mélange intime de chlorure de sodium et de noir de rhodium. On le purifiait par dissolution et cristallisation fractionnée, ce qui est très facile, le chlororhodate cristallisant en gros octaèdres rouge foncé, $\text{RhCl}_6\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, très faciles à séparer. A l'étuve, ce sel fond d'abord dans son eau de cristallisation, qu'il perd totalement vers 120° . C'est alors une poudre rose s'hydratant facilement.

b) Dissociation.

Le chlororhodate de sodium ne commence à se décomposer que vers 600° et, malgré l'élévation de température, l'équilibre s'établit beaucoup plus lentement que pour les autres corps étudiés.

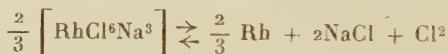
L'examen du produit final, en partie dissocié, montre à

côté du chlorhodate non décomposé, du chlorure de sodium et du rhodium métallique sous forme de paillettes extrêmement fines et très brillantes. On peut donc représenter la transformation par l'équation.



Les tensions mesurées à différentes températures sont inscrites dans le tableau VI. Elles n'ont été notées que jusque vers 825°. Pour les températures supérieures, le sel se trouvait totalement décomposé et les valeurs obtenues étaient beaucoup trop faibles.

TABLEAU VI



Températures degrés C.	Températures absolues	Tensions observées en mm. de Hg
609	882	14,0
614	887	15,5
627	900	22,8
638	911	26,3
663	936	30,9
681	954	45,1
687	960	48,3
694	967	51,9
712	985	73,3
719	992	73,9
727	1000	84,4
730	1003	87,5
737	1010	97,3
751	1024	120
757	1030	132
769	1042	162
773	1046	174
784	1057	202
790	1063	221
800	1073	274
808	1081	329
815	1088	376
825	1098	460

c) Critique des résultats.

À la sortie de l'appareil, le système avait l'apparence d'un corps fondu. Pour s'assurer des changements d'état subis par le chlororhodate et ses produits de décomposition, on a établi le diagramme d'échauffement du système en opérant comme pour le mélange $\text{IrCl}^6\text{K}^2 + \text{KCl}$. Ce diagramme (fig. 6) présente un premier palier à 790° et un second à 904° , l'échauffement se faisant d'une façon progressive et régulière pour toutes les autres parties du diagramme. On peut donc admettre que, dans les conditions de l'expérience, le chlorure de sodium fond à 790° ⁽¹⁾ et le chlororhodate à 904° et qu'il n'y a aucune dissolution du chlororhodate solide dans le chlorure fondu.

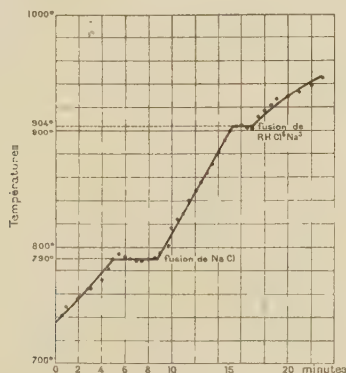


Fig. 6. — Diagramme d'échauffement du chlororhodate de sodium.

À partir de 904° , les deux sels pourraient ne donner qu'une seule phase liquide et la variance du système changerait. La mesure des tensions n'ayant pas été faite jusqu'à cette température, le système reste monovariant dans les limites où on l'a étudié.

Le diagramme d'équilibre (fig. 7) donne bien deux fragments de droite se coupant pour

$$T = 790 + 273,$$

⁽¹⁾ La valeur généralement admise est 801°C .

et permettant de calculer les chaleurs de réaction avant et après la fusion du chlorure de sodium.

$$Q = 35,3$$

$$Q' = 46,0$$

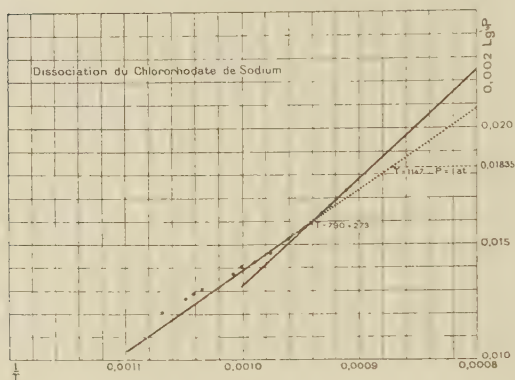


Fig. 7.

La chaleur de fusion de deux molécules de NaCl est de

$$46,0 - 35,3 = 10,7 \text{ Cal.}$$

$$5,35 \text{ Cal. pour 1 NaCl.}$$

Zemczuzny et Rambach ont trouvé expérimentalement

$$5,67 \text{ Cal.}$$

(1) ZEMCZUZYNY et RAMBACH *loc. cit.*, p. 22.

DEUXIÈME PARTIE

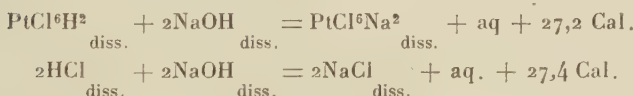
RECHERCHES CALORIMÉTRIQUES SUR LES CHLOROSELS ÉTUDIÉS

CHAPITRE PREMIER

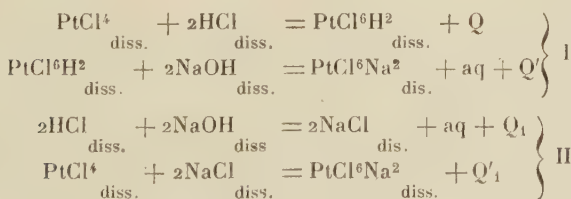
I. — Généralités.

Thomsen (1) a montré que la neutralisation d'une molécule d'acide chloroplatinique dégageait la même quantité de chaleur que la neutralisation de deux molécules d'acide chlorhydrique.

Avec la soude il a trouvé :



Considérons les deux séries de transformations suivantes :

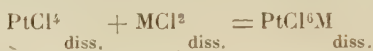


formant un cycle de réaction.

De l'égalité : $Q' = Q_1$ précédemment établie, on déduit l'égalité $Q'_1 = Q$ qui montre que, lorsqu'une molécule de

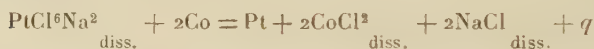
(1) THOMSEN, *Jour. fur prakt. Chem.*, **15**, 435 (1877).

chlorure platinique dissous s'unit à deux molécules de chlorure de sodium dissous, la chaleur dégagée est la même que lorsque cette molécule s'unit à deux molécules d'acide chlorhydrique en solution. Ceci reste vrai quelle que soit la base utilisée, donc quel que soit le chlorure. Il s'ensuit en généralisant que la réaction :

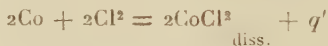


où M désigne un métal quelconque, dégage toujours la même quantité de chaleur, quel que soit ce métal. Autrement dit : la chaleur de formation de tous les chloroplatinates à l'état dissous à partir des chlorures dissous est la même.

Thomsen ⁽¹⁾, puis Pigeon ⁽²⁾ appuyèrent cette loi sur l'expérience suivante : si l'on agite du cobalt réduit au sein d'une solution de chloroplatinate, le sel est décomposé suivant la réaction :



La chaleur de formation du chlorure cobalteux étant connue :



on obtient :



et les valeurs de $(q' - q)$ et de q doivent être les mêmes pour tous les chloroplatinates.

Pour plus de clarté, dans tout ce qui va suivre, on entendra par chaleurs de formation des chloroplatinates, les chaleurs de formation de ces sels à partir de Pt, Cl^2 et du chlorure métallique.

⁽¹⁾ THOMSEN, *loc. cit.*, p. 43.

⁽²⁾ PIGEON, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 2, 464 (1894).

Thomsen trouva :

$$q = 105,02 \text{ Cal. pour PtCl}^6\text{Na}^2$$

et Pigeon :

$$q = 104,55 \text{ Cal. } \quad \text{»} \quad \text{»}$$

$$q = 106,31 \text{ Cal. } \quad \text{»} \quad \text{PtCl}^6\text{K}^2.$$

Ces auteurs admettaient comme chaleur de formation de CoCl^2 dissous : 94,82 Cal.

La chaleur de formation de PtCl^6Na^2 dissous est alors :

$$189,64 - 105,02 = 84,64 \text{ Cal. (Thomsen)}$$

$$\text{»} \quad 104,55 = 85,09 \text{ » (Pigeon)}$$

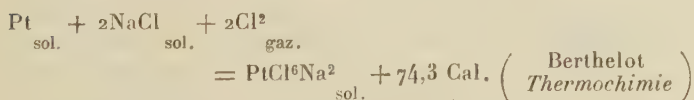
La chaleur de formation de PtCl^6K^2 dissous est donc :

$$189,64 - 106,31 = 83,33 \text{ Cal. (Pigeon).}$$

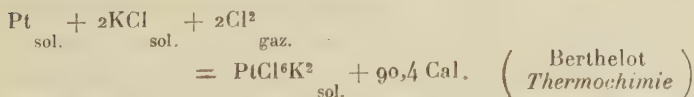
Pigeon admit 85 Cal. comme valeur moyenne des chaleurs de formation des chloroplatinates dissous.

Si l'on connaît les chaleurs de dissolution des chloroplatinates et des chlorures, on peut obtenir la chaleur de formation des chloroplatinates solides à partir des chlorures solides.

Thomsen a donné + 8,5 Cal. comme chaleur de dissolution de PtCl^6Na^2 , en prenant 85 Cal. comme chaleur de formation de ce sel dissous, on a :



On aurait de même, en admettant avec Thomsen — 13,86 Cal. pour la chaleur de dissolution de PtCl^6K^2 et 85 Cal. comme chaleur de formation du sel dissous :



Ces chaleurs de formation sont celles qui intéressent les

équilibres étudiés ici, à la condition d'admettre que le platine pulvérulent obtenu par action du cobalt sur les chloroplatinates soit identique au platine obtenu par la dissociation thermique des mêmes sels. L'étude des propriétés physiques de ce corps dans les deux cas pourrait seule trancher la question.

II. — Mode opératoire.

Nous avons repris les expériences de Thomsen et Pigeon et cherché à les étendre aux autres chlorosels étudiés. Nous y avons apporté quelques modifications de détail touchant, soit la préparation du cobalt pulvérulent, soit la marche même de la mesure.

a) *Préparation du cobalt pulvérulent.*

Le cobalt était obtenu en réduisant l'oxyde noir CoO par l'hydrogène. Si le métal réduit n'est pas en poudre suffisamment fine, la réaction calorimétrique ne s'effectue que lentement. Or, le cobalt réduit obtenu à basse température est pyrophorique, et si l'on opère à température trop élevée, on a un métal aggloméré inutilisable. Pigeon, pour la préparation du cobalt nécessaire à ses expériences, cherchait par tâtonnement la température idéale et y maintenait l'oxyde pendant toute la réduction. Cette méthode difficile à appliquer ne nous a pas donné de bons résultats car toute la masse du cobalt n'atteint pas toujours une température suffisante et au refroidissement il se reforme un peu d'oxyde.

Nous opérions ainsi : L'oxyde était disposé en couche mince dans un tube de verre placé dans la gouttière d'une grille à analyse. Un couple thermo-électrique plongé dans un tube de verre de petit diamètre et allongé sur l'oxyde donnait la température exacte de la poudre. L'hydrogène employé était de l'hydrogène électrolytique traversant, avant

son entrée dans le tube à réaction, un laveur à SO_4H_2 qui permettait de régler le courant gazeux.

L'oxyde était immédiatement porté à 300° et y était maintenu aussi exactement que possible jusqu'à la fin de la réduction. On chauffait alors progressivement jusqu'à 500° et l'on maintenait pendant une heure l'appareil à cette température. Le métal formé était refroidi lentement dans le courant d'hydrogène dont le débit était constant durant toute l'expérience.

Le cobalt ainsi obtenu réalisait toutes les conditions désirables. Au cas où quelque peu d'oxyde n'aurait été réduit qu'à la plus haute température, on broyait la poudre métallique au mortier d'agate avant de l'utiliser.

b) *Marche des mesures.*

Thomsen introduisait le chloroplatinate solide dans le calorimètre contenant déjà, en suspension dans l'eau, le cobalt pulvérulent. Il devait donc déterminer, d'autre part, la chaleur de dissolution du sel étudié.

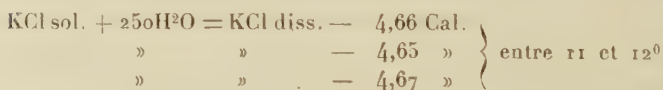
Nous avons préféré introduire le cobalt dans la solution de chloroplatinate. On peut ainsi déterminer la chaleur de dissolution du sel, puis sa chaleur de réduction dans les mêmes conditions de concentration à des températures ne différant que de quelques fractions de degré. On obtient alors pour les chaleurs de formation du chloroplatinate solide et dissous des valeurs absolument comparables.

Le calorimètre en platine ⁽¹⁾, d'une capacité de 750 cm^3 environ, contenait 500 g. d'eau. La température était lue sur les thermomètres Baudin n° 17029 ou 17031, gradués en cinquantième de degré, permettant d'apprécier avec une loupe le $1/500$ de degré. L'agitation produite à l'aide du thermomètre et de l'écraseur de platine était maintenue

(1) Ce matériel est celui du laboratoire de Chimie minérale du Collège de France.

rapide et aussi constante que possible pendant toute la durée de l'expérience. Le sel et le cobalt étaient, quelque temps avant l'expérience, placés dans des verres de montre sur le bord de l'enceinte calorimétrique. Si le sel était anhydre et s'hydratait facilement, on le mettait dans un dessiccateur à SO^4H^2 à côté du calorimètre. On admettait que la température du sel et du cobalt était la même que celle de l'eau du calorimètre. On employait cinq à sept fois le poids de cobalt théoriquement nécessaire, quantité qui ne dépassa jamais 6 g., dont la masse calorifique est 0,6. En négligeant cette masse on fait une approximation correspondant à une erreur de $1/1000$ sur la variation de température. La variation de température du calorimètre n'ayant dans aucune expérience dépassé $1^{\circ}5$, la masse du cobalt a été pesée à 1 g. près et sa masse calorifique prise égale à 0,5 pour chaque expérience.

La masse totale en eau était obtenue en faisant la somme des masses en eau de toutes les parties du système; cependant, pour éviter toute erreur systématique, nous avons déterminé, dans les conditions de nos expériences, la valeur bien connue de la chaleur de dissolution du chlorure de potassium. Nous avons obtenu pour trois expériences successives :



Berthelot, dans sa *Thermochimie*, indique pour $\text{KCl sol.} + 100 \text{H}^2\text{O}$

$$q = -4,39 + (15 - t) 0,035$$

soit à $11^{\circ} q = -4,53 \text{ Cal.}$

Voici la marche d'une de nos mesures.

Après avoir suivi la température du calorimètre pendant 8 à 10 minutes, on introduit le sel dans le calorimètre et l'on continue à observer les températures pendant les 8 à 10 minutes suivant la dissolution. On jette alors le cobalt au sein

du mélange et l'on observe les températures après la réaction pendant une période de temps égale.

La période finale d'observation relative à la dissolution se trouve ainsi être la même que la période initiale relative à la réduction. Les corrections de température furent faites par méthode de Regnault et Ffaundler. Les conditions extérieures étant les mêmes, ces corrections pour la dissolution et la réduction se vérifiaient l'une l'autre et les résultats obtenus étaient parfaitement comparables.

CHAPITRE II

APPLICATION AUX SYSTÈMES ÉTUDIÉS

I. — Chloroplatinate de potassium.

Ce sel étant très peu soluble dans l'eau (0,9 o/o à 13°), Thomsen a mesuré sa chaleur de dissolution par déplacement du chloroplatinate de sodium.

Nous avons préféré le mesurer directement.

Le chloroplatinate, préparé comme il a été dit plus haut, était soigneusement lavé à l'eau alcoolisée, desséché à l'étuve, pulvérisé au mortier d'agate et passé au tamis de 120. Pour 2 g. de ce sel dans 500 g. d'eau, la dissolution durait 4 minutes

TABLEAU VII

No d'expérience	Réactions effectuées	Chaleur de dissolution	Température
1	$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^2 + \text{aq.}$	— 12,0 Cal.	12°
2	$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^2 + \text{aq.}$	— 12,30 Cal.	13°

Moyenne : 12,15 Cal. à 12°.

(Thomsen avait trouvé — 13,86. Cet auteur, dans toutes ses expériences, prend comme poids atomique du platine $\text{Pt} = 198$ au lieu de $\text{Pt} = 195,2$ utilisé aujourd'hui).

La réduction par le cobalt dure 5 minutes. En admettant

94°8 Cal. comme chaleur de formation du chlorure cobalteux, CoCl^2 , dissous, on obtient :

TABEAU VIII

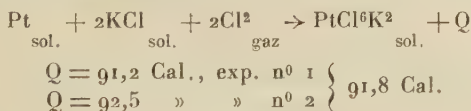
N° d'expérience	Réaction effectuée	Chaleur mesurée	Chaleur de formation de PtCl^6K^2 dissous
1	PtCl^6K^2 diss. + Co	+ 100,1 cal.	+ 89,5 Cal.
2	PtCl^6K^2 diss. + Co	+ 101,7 cal.	+ 87,9 Cal.

} moyenne
88,7 à 12°

En prenant comme chaleur de dissolution du chlorure de potassium la valeur donnée dans la *Thermochimie* de Berthelot :

$$q = -4,49 + 0,035(t - 15),$$

on obtient pour la réaction :



Pour la fixation d'une molécule de chlore :

$$45,9 \text{ Cal. à } 12^0.$$

II. — Chloroplatinate de sodium.

Pour les opérations calorimétriques, nous avons préparé ce sel comme nous l'avons dit plus haut. Les prismes de $\text{PtCl}^6\text{Na}^2, 6\text{H}_2\text{O}$, perdent totalement leur eau de cristallisation à 100°. Le produit anhydre jaune pâle dissous dans l'eau laisse toujours un très faible dépôt de platine métallique, sensible d'ailleurs sous le pilon d'agate au moment de la pulvérisation. Nous avons purifié ce sel de la façon suivante.

Le produit anhydre retiré de l'étuve était jeté dans l'alcool

absolu où seul il passait en solution. Le chlorure de sodium, à peu près insoluble dans l'alcool, et le platine, étaient séparés par filtration et la liqueur alcoolique, pour éviter toute hydratation, soumise à l'évaporation au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel anhydre ainsi obtenu était desséché à l'étuve sans décomposition. La dissolution dans le calorimètre durait 4 minutes.

TABLEAU IX

N° d'expérience	Réaction effectuée	Poids de sel employé	Chaleur mesurée	Température
3	$\text{PtCl}^6\text{Na}^2 + \text{aq.}$	1/130 de mol.	+ 7,07 Cal.	12°
4	$\text{PtCl}^6\text{Na}^2 + \text{aq.}$	1/180 de mol.	+ 7,11 Cal.	22°

Moyenne : 7,09 Cal. à 17°.

La réduction par le cobalt était aussi rapide que pour le chloroplatinate de potassium.

TABLEAU X

N° d'expérience	Réaction effectuée	Chaleur mesurée	Chaleur de formation de PtCl^6Na^2 dissous
3	$\text{PtCl}^6\text{Na}^2 \text{ diss.} + \text{Co}$	+ 99,0 Cal.	+ 90,6 Cal.
4	$\text{PtCl}^6\text{Na}^2 \text{ diss.} + \text{Co}$	+ 99,2 Cal.	+ 90,4 Cal.

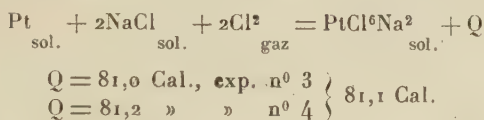
} moyenne
90,5 à 17°

En prenant comme chaleur de dissolution du chlorure de sodium :

$$q = -1,26 + 0,029(t - 15)$$

(Berthelot
Thermochimie)

on a pour la réaction :



Pour la fixation d'une molécule de chlore :

40,6 Cal. à 17°.

III. — Chloroplatinate de baryum.

Les tablettes monocliniques de PtCl_6Ba , $6\text{H}_2\text{O}$, obtenues par évaporation de la solution d'acide chloroplatinique neutralisée par la baryte, étaient toujours souillées d'un peu de chlorure de baryum. On purifiait ce sel par dissolution dans l'alcool absolu et cristallisation, le chloroplatinate se dissolvant seul dans ces conditions. Pour obtenir le sel anhydre pur exempt de platine et de chlorure, nous avons opéré comme pour le chloroplatinate de sodium.

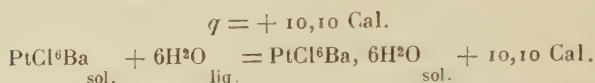
Enfin, avant la mesure, le sel anhydre ou hydraté était pulvérisé au mortier d'agate.

La dissolution au calorimètre dure 3 à 4 minutes.

TABLEAU XI

N° d'expérience	Réactions effectuées	Poids de sel employé	Chaleur mesurée	Température
5	$\text{PtCl}_6\text{Ba} + \text{aq.}$	1/200 de mol.	+ 9,02 Cal.	17°
7	$\text{PtCl}_6\text{Ba} + \text{aq.}$	1/200 de mol.	+ 9,08 Cal.	22°
8	$\text{PtCl}_6\text{Ba}, 6\text{H}_2\text{O} + \text{aq.}$	1/160 de mol.	— 1,06 Cal.	16°

On en déduit que la chaleur d'hydratation du chloroplatinate de bayrum est :



La réduction de ce sel par le cobalt s'opère absolument de la même manière que pour les deux autres.

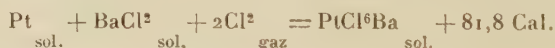
TABLEAU XII

N°	Réaction effectuée	Chaleur mesurée	Chaleur de formation de PtCl^6Ba dissous
5	$\text{PtCl}^6\text{Ba diss.} + \text{Co}$	+ 100,9 Cal.	+ 88,7 Cal.)
6	$\text{PtCl}^6\text{Ba diss.} + \text{Co}$	+ 100,8 Cal.	+ 88,8 Cal.)

En prenant comme chaleur moléculaire de dissolution du chlorure de baryum :

$$q = 1,92 + 0,069 (t - 15) \left(\begin{array}{l} \text{Berthelot} \\ \text{Thermochimie} \end{array} \right)$$

on obtient :

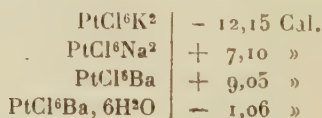


Donc, pour la combinaison d'une molécule de chlore :

$$40,9 \text{ à } 17^0 \text{ Cal.}$$

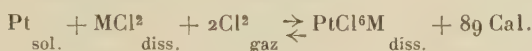
RÉSUMÉ DES MESURES EFFECTUÉES SUR LES CHLOROPLATINATES

Chaleurs moléculaires de dissolution.



Sels	Réduction par le cobalt.	Chaleurs moléculaires de formation	
		du sel dissous	sel solide
PtCl ⁶ K ²	+ 100,9 Cal.	+ 88,7 Cal.	+ 91,8 Cal.
PtCl ⁶ Na ²	+ 99,2 Cal.	+ 90,5 Cal.	+ 81,1 Cal.
PtCl ⁶ Ba	+ 100,9 Cal.	+ 88,7 Cal.	+ 81,8 Cal.

La règle prévue par Thomsen est bien vérifiée. Les trois chloroplatinates ont, à l'état dissous, sensiblement la même chaleur de formation. En prenant 89 Cal. comme valeur moyenne, on peut écrire :



A cette valeur moyenne correspondent les chaleurs de formation des chloroplatinates à l'état solide à partir des chlorures solides données par le tableau suivant :

Chaleurs moléculaires de formation des sels solides.

PtCl ⁶ K ²	+ 92,1	:	pour 1 Cl ² + 46,05 Cal.
PtCl ⁶ Na ²	+ 79,6	:	» + 39,8 »
PtCl ⁶ Ba	+ 82,1	:	» + 41,05 »

IV. — Chlororhodate de sodium.

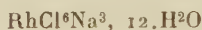
Les différentes descriptions de ce sel ne s'accordent pas très bien. Il se présente généralement sous forme de gros octaèdres rouge-grenat pour lesquels Leidié ⁽¹⁾, admit la formule donnée précédemment par Berzélius ⁽²⁾ :



⁽¹⁾ LEIDIÉ, *Encycl. Chim.*, t. III, 17^e cahier, 3^e fasc., p. 293.

⁽²⁾ BERZELIUS, *Pogg. Ann.*, 13, 437 (1828).

bien que Claus (1) ait attribué à ce sel 24 molécules d'eau. Gutbier et Huttlinger (2), de leur côté, confirmèrent les résultats de Claus et admirent pour le chlororhodate la formule simple :



(formule de Claus dédoublée).

Cependant on trouve dans le traité de Moissan et dans des traités d'analyse beaucoup plus récents (Treadwell, 2^e édit., 1920, p. 571) la formule de Berzélius.

Désirant connaître la chaleur d'hydratation de ce sel, sur lequel il n'existait aucune donnée thermochimique, nous avons d'abord cherché son degré d'hydratation.

Après avoir purifié le chlororhodate par plusieurs cristallisations successives, avoir choisi et isolé à la pince les cristaux de la liqueur de cristallisation, nous avons lavé ces cristaux, d'abord dans de l'alcool mélangé d'un peu d'eau (le chlororhodate est insoluble dans l'alcool et ainsi que l'ont montré Gutbier et Huttlinger, son hydratation n'est pas altérée par ce liquide) (3), puis dans l'alcool absolu. L'alcool évaporé, les cristaux étaient grossièrement broyés, tarés et portés à l'étuve à 150° jusqu'à ce que le résidu ait un poids constant. Le chlororhodate étant légèrement efflorescent, les cristaux doivent être tarés aussitôt obtenus :

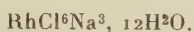
Analyse N°	1	2	3	4	Pour RhCl^6Na^3 $12\text{H}^2\text{O}$
Poids de sel { hydraté.	1,0420	2,4048	3,6175	4,5646	600,6
en gr. { anhydre.	0,6700	1,5406	2,3924	2,9585	384,6
Eau	0,3720	0,8642	1,3251	1,6061	216,0
Eau o/o	35,70	35,94	36,63	35,19	35,96

(1) CLAUS, *New. Beit*, 96 (1854).

(2) GUTBIER et HUTTLINGER, *D. Chem. Ges.*, 41, 210 (1908).

(3) En revanche, le chlororhodate de sodium est soluble dans la glycérine ainsi que nous avons pu nous en rendre compte en cherchant un liquide qui nous permit de séparer ce sel de NaCl .

Ces résultats justifient bien la formule :



Le chlororhodate anhydre est une poudre rose qui s'hydrate facilement à l'air. Sa dissolution dans l'eau est très rapide (2 à 3 minutes).

TABLEAU XIII

Exp. N°	Réaction effectuée	Poids de sel	Chaleur mesurée	Température
9	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + \text{aq.}$	1/250 mol	+ 7,65 Cal.	14°
10	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + \text{aq.}$	1/260 mol.	+ 7,75 Cal.	22°
11	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 + \text{aq.}$	1/160 mol.	+ 8,09 Cal.	21°
12	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3, 12\text{H}^2\text{O} + \text{aq.}$	1/200 mol.	— 20,56 Cal.	17°

La chaleur d'hydratation est donc :

$$+ 28,20 \text{ Cal}$$

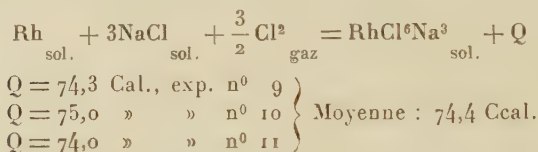


La réduction du chlororhodate par le cobalt est plus lente que celle des chloroplatinates. Elle dure 8 à 9 minutes et, pendant les deux premières minutes, la réaction est peu sensible. Nous avons signalé que la décomposition du chlororhodate par la chaleur était également plus lente que celle des chloroplatinates.

TABLEAU XIV

Exp. N°	Réaction effectuée	Chaleur mesurée	Chaleur de formation du sel dissous
9	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 \text{ diss.} + \text{Co}$	+56,5 Cal.	+ 85,7 Cal.)
10	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 \text{ diss.} + \text{Co}$	+56,2 Cal.	+ 86,0 Cal.) 85,7 Cal. 18°
11	$\text{RhCl}^6\text{Na}^3 \text{ diss.} + \text{Co}$	+56,8 Cal.	+ 85,4 Cal. /

Ce qui donne pour la réaction :



soit pour la combinaison de 1Cl^2 :

49,6 Cal.

La courbe de dissociation du chlororhodate de sodium précède, dans l'ordre des températures croissantes, celle du chloroplatinate de potassium et cependant la chaleur de formation correspondant à la fixation de 1Cl^2 est plus grande pour le chlororhodate, 49,6 au lieu de 45,9.

Il faut toutefois noter que ce sont là des chaleurs de réaction à la température ordinaire.

V. — Chloro-iridates et Chloro-iridites.

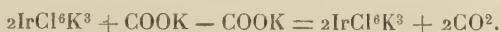
a) *Dissolution.*

Le chloro-iridate de potassium était préparé comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce travail. Ce sel est moins soluble dans l'eau que le chloroplatinate correspondant. Nous avons déterminé sa solubilité à 0° et 20° :

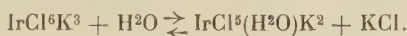
à 0° 100 g. d'eau dissolvent 0 g. 66 de chloro-iridate
 20° » » 1 g. 12 »

Ce sel desséché à l'étuve était pulvérisé au mortier d'agate et passé au tamis de 120. On pouvait, en 4 minutes, faire dissoudre 2 à 3 g. du sel ainsi pulvérisé dans les 500 g. d'eau du calorimètre.

Le chloro-iridite de potassium, $\text{IrCl}^6\text{K}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fut préparé comme le chloroplatinite de potassium en réduisant le chloro-iridate à l'ébullition par l'oxalate neutre de potassium :



Cette méthode a été étendue aux chloro iridites par M. Vèzes ⁽¹⁾ et développée par M. Delépine ⁽²⁾. Le chloro-iridite de potassium est dissociable, aux concentrations où il se dépose, en chlorure et pentachloro-iridite :



Il est donc nécessaire d'ajouter une certaine quantité de chlorure de potassium en vue de diminuer la solubilité du chloro-iridite et aussi de stabiliser ce sel. En ajoutant à la solution 15 o/o de KCl, nous avons obtenu des cristaux tabulaires bien formés qui, déshydratés à l'étuve, donnent :

Sel hydraté . . .	0 4832 g.	$\text{IrCl}^6\text{K}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	577 g.
Anhydre . . .	0 4360 »	IrCl^6K^3	523 »
Eau . . .	0 0472 »	eau	54 »
Eau o/o . . .	9,75	o/o	9,36 »

Le sens de l'erreur indique l'absence de pentachloro-iridite.

Le sel déshydraté pulvérisé se présente sous forme d'une

⁽¹⁾ VÈZES, *Bull. Soc. Chim.*, **19**, 879 (1898) et *Proc. Verb. Soc. Sc. Phys. Nat. de Bordeaux* (1900-1901).

⁽²⁾ DELÉPINE, *C. R.*, **146**, 1267 (1908).

poussière jaune-vert très pâle. Pour éviter la dissociation, la dissolution fut faite dans une solution à 5 o/o de chlorure de potassium.

TABLEAU XV

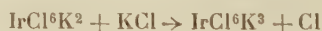
Exp. N°	Réaction effectuée	Chaleur mesurée	Température
13	$\text{IrCl}^6\text{K}^3 + \text{aq.}$	— 13,18 Cal.	14°
14	$\text{IrCl}^6\text{K}^3 + \text{aq.}$	— 13,05 »	17°
15	$\text{IrCl}^6\text{K}^3 + \text{aq.}$	— 7,90 »	10°

b) *Essais de réduction des solutions de chloro-iridates et de chloro-iridites.*

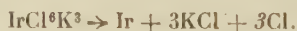
Si l'on jette du cobalt pulvérulent dans une solution de chloro-iridate de potassium, la solution passe en quelques minutes du rouge au jaune verdâtre. En deux jours, la solution agitée de temps à autre en présence du cobalt devient rose pâle, un peu d'iridium métallique se trouve alors mélangé au cobalt.

Une partie de la solution jaune obtenue immédiatement fut filtrée, évaporée à sec et le résidu examiné au microscope. A côté du chlorure cobalteux figuraient les prismes quadratiques de chloro-iridite.

La réduction se fait donc en deux phases, l'une rapide correspondant à la formation de chloro-iridite :

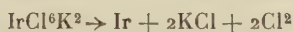


l'autre correspondant à la décomposition très lente du chloro-iridite :



Nous n'avions pas mis de chlorure de potassium dans la

solution, le chloro-iridate subissait donc en partie une réduction totale :



réaction immédiatement limitée par la transformation en chloro-iridite.

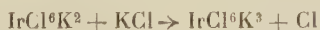
Ayant agité une solution de chloro-iridite en présence de cobalt pulvérulent, nous avons pu constater que la réduction s'opérait avec une extrême lenteur.

Nous avons cherché à produire la réduction par d'autres métaux que le cobalt. Les plus actifs : zinc, magnésium, produisent un dégagement d'hydrogène, le fer a une activité sensiblement égale au cobalt, mais le chlorure ferreux n'est pas stable à l'air.

Nous avons pensé utiliser le chlorure chromeux à l'état dissous, préparé par la méthode de Recoura ⁽¹⁾. Une quantité déterminée de la solution de chlorure chromeux s'écoulait dans la fiole calorimétrique contenant la solution de chloro-iridate, tout le système étant maintenu dans une atmosphère d'azote entièrement privée d'oxygène par barbotage à travers un laveur de chlorure chromeux.

La première phase de la réduction s'opérait encore très rapidement. La seconde était beaucoup trop lente pour que son effet thermique pût être mesuré. Nous avons alors cherché à arrêter pratiquement à son premier stade la réduction par le cobalt, en ajoutant à la solution 5 o/o au moins de chlorure de potassium. Mais la solubilité du chloro-iridate devenait alors très faible et l'on ne pouvait employer que des quantités de ce sel trop petites pour avoir un résultat précis. Nous avons dû y renoncer.

Nous avons pu mesurer approximativement la chaleur relative à la réaction :



de la façon suivante :

(1) RECOURA, *Ann. Chim. Phys.* [6], 10, 7 (1887).

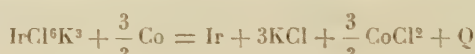
On ajoute à la solution de chloro-iridate un poids de chlorure de potassium environ double de celui requis par la réaction et on effectue l'addition de cobalt et la mesure calorimétrique de même que pour les chloroplatinates. On compare alors les variations de température pendant les périodes initiale et finale de la mesure.

La variation moyenne de température par minute pendant la période initiale était de 0,0014 (élévation de température).

La variation moyenne de température par minute pendant la période finale était de 0,0024 (élévation de température).

La variation de température due à la réaction rapide ne dépassant pas 0°200 nous pouvions admettre grossièrement que la variation de température due au milieu ambiant était de 0°0014 par minute pendant toute l'opération.

L'élévation de température due à la réaction lente :



était alors par minute $0,0024 - 0,0014 = 0°0010$.

L'élévation de température pendant les 5 minutes que durait la réaction principale fut de 0°182.

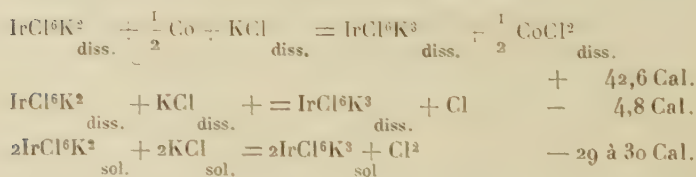
L'élévation de température due au milieu ambiant et à la réaction secondaire de :

$$5 \times 0,0024 = 0,012.$$

L'élévation de température à considérer est donc :

$$0°182 - 0°012 = 0°170.$$

Nous avons trouvé ainsi pour :



valeurs certainement faibles.

TROISIÈME PARTIE

ESSAI D'ACCORD ENTRE LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET LA LOI $\frac{Q}{T} = C^{te}$

CHAPITRE PREMIER

CALCUL DU RAPPORT $\frac{Q}{T}$ POUR LES SIX ÉQUILIBRES ÉTUDIÉS

Les chaleurs de réaction à la température normale de dissociation seront données par les coefficients angulaires des droites d'équilibre correspondant aux systèmes n'ayant pas de phase liquide. Nous n'avons pas tenu compte, pour tracer ces droites, des plus faibles pressions mesurées, l'équilibre pour ces pressions étant très lent à s'établir (tout particulièrement quant au chlororhodate de sodium) les valeurs obtenues sont généralement un peu faibles ou un peu fortes selon qu'on les obtient par températures croissantes ou décroissantes. D'autre part, le diagramme d'équilibre ne pouvant être une droite que dans un intervalle de température où l'on peut considérer la chaleur de réaction comme constante nous nous sommes servi des pressions mesurées à des températures s'écartant de la température normale de dissociation de moins de 100°.

Les températures normales de dissociation ont été déterminées sur les droites ainsi tracées.

Le chloroplatinate et le chloro-iridate de potassium ainsi que le chlororhodate de sodium en se dissociant atteignent la pression d'une atmosphère à des températures où le chlorure de potassium et le chlorure de sodium sont fondus. Si cette fusion ne se produisait pas, la tension normale serait atteinte pour chacun de ces systèmes à des températures plus fortes que l'on obtient en prolongeant les droites d'équilibre correspondant aux chlorures alcalins solides.

Le tableau XVI donne les valeurs de T , Q et $\frac{Q}{T}$ ainsi obtenues.

TABLEAU XVI

Systèmes	T	Q	Q/T
$\frac{1}{2} \text{Pt} + \text{KCl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{PtCl}_6\text{K}^3$. .	1153	38,6	0,0334
$\frac{1}{2} \text{Pt} + \text{NaCl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{PtCl}_6\text{Na}^3$. .	990	34,6	0,0349
$\frac{1}{2} \text{Pt} + \frac{1}{2} \text{BaCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{PtCl}_6\text{Ba}$.	949	30,0	0,0317
$\frac{1}{2} \text{Ir} + \text{KCl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{IrCl}_6\text{K}^3$. . .	1111	36,1	0,0325
$2\text{IrCl}_6\text{K}^3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{KCl} + 2\text{IrCl}_6\text{K}^3$. .	1010	32,1	0,0319
$\frac{2}{3} \text{Rh} + 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{RhCl}_6\text{Na}^3$.	1147	35,3	0,0308

Le rapport $\frac{Q}{T}$ pour les six équilibres étudiés a une valeur moyenne.

$$\frac{Q}{T} = 0,0325.$$

Si ce rapport était absolument le même pour tous les systèmes, les droites tangentes aux courbes d'équilibre au point correspondant à la pression normale devraient toutes se rejoindre sur l'axe des ordonnées.

CHAPITRE II

COMPARAISON AVEC DES SYSTÈMES SE DISSOCIANT A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

MM. Matignon ⁽¹⁾, Baud ⁽²⁾ et Bouzat ⁽³⁾ établirent la valeur de $\frac{Q}{T}$ pour une vingtaine de sels métalliques ammoniacaux se dissociant entre 0° et 150° C.

La moyenne des valeurs trouvées fut de :

$$0,0323.$$

Mais ces auteurs considéraient non plus la chaleur de réaction déduite des courbes de dissociation, mais des chaleurs déduites de plusieurs déterminations calorimétriques présentant par suite une certaine incertitude et correspondant à des températures parfois sensiblement différentes de la température normale de dissociation.

Pour établir une comparaison plus serrée avec nos propres résultats, nous avons tracé les courbes logarithmiques d'un grand nombre de systèmes, en nous servant soit des chiffres donnés par les expérimentateurs eux-mêmes, soit de ceux que Bouzat a pris soin de rassembler dans son mémoire sur les systèmes monovariants ⁽⁴⁾.

De tous ces systèmes, nous en avons retenu dix-sept dont l'étude nous a semblé menée avec précision et qui présentaient un diagramme d'équilibre d'une régularité suffisante jusqu'à des tensions supérieures à la pression normale ou voisine de cette pression.

⁽¹⁾ MATIGNON, *loc. cit.*, p. 2.

⁽²⁾ BAUD, *G. R.* 132, 692 (1901).

⁽³⁾ BOUZAT, *loc. cit.*, p. 2.

⁽⁴⁾ BOUZAT, *Ann. Chim. Phys.*, [8], 4, 145 (1905).

Pour chacun, nous avons déterminé, sur le diagramme d'équilibre, la température normale de dissociation et la chaleur de réaction aux environs de cette température.

Le tableau XVII donne l'ensemble de ces calculs et la valeur du rapport $\frac{Q}{T}$ pour chaque système.

TABLEAU XVII

Systèmes	T	Q	Q/T
CaCl ² , 8NH ³	305,1	9,8	0,032
CaCl ² , 4NH ³	314,5	9,9	0,0315
ZnCl ² , 6NH ³	332,2	10,0	0,030
ZnCl ² , 4NH ³	362,7	10,6	0,031
AgCl, 1,5NH ³	341	10,9	0,032
MgCl ² , 6NH ³	415	13,5	0,0325
LiCl, 3NH ³	322,1	11,0	0,033
LiCl, 2NH ³	356,8	11,65	0,0325
LiCl, NH ³	386	12,3	0,032
NH ⁴ Cl, 3NH ³ (Troost) ⁽³⁾	267,5	8,76	0,0327
AlCl ³ , 9NH ³ (Baud) ⁽⁴⁾	258,4	7,9	0,031
CaCl ² , 2H ² O $\rightleftharpoons$ CaCl ² , H ² O + H ² O (Roozeboom) ⁽⁵⁾	445	12,66	0,0285
Na ² CO ³ , 10H ² O $\rightleftharpoons$ NaCO ³ , H ² O + 9H ² O (Gerasimov) ⁽⁶⁾	377,3	10,6	0,028
AuCl ³ $\rightleftharpoons$ AuCl + Cl ² (Pellaton) ⁽⁷⁾	527	17,25	0,0326
2BaO ² $\rightleftharpoons$ 2BaO + O ² (H. Le Châtelier) ⁽⁸⁾	1070	36,9	0,0345
CO ³ Ca $\rightleftharpoons$ CaO + CO ² (Zavrieff) ⁽⁹⁾	1183	33,0	0,028
CO ³ Ca $\rightleftharpoons$ CaO + CO ² (Johnston) ⁽¹⁰⁾	1171	39,1	0,033
2CaH ² $\rightleftharpoons$ 2CaH + H ² (Moldenhauer et Roll-Hausen) ⁽¹¹⁾	1307	37,9	0,029

(¹) ISAMBERT, *Ann. de l'Ecole Normale*, 1868, p. 129.
 (²) BONNEFOI, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 23, 317 (1901).
 (³) TROOST, *C. R.* 88, 580 (1879).
 (⁴) BAUD, *C. R.*, 132, 692.
 (⁵) ROOZEBOM, *Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 8, p. 80.
 (⁶) GERASIMOV, *J. Soc. Phys. Chim. St-Petersbourg*, 45, 1666 (1914).
 (⁷) PELLATON, *J. Chim. Phys.*, 13, N° 4, 462 (1915).
 (⁸) H. LE CHATELIER, *C. R.* 115, 654.
 (⁹) ZAVRIEFF, *C. R.* 145, 428 (1907).
 (¹⁰) JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 32, 946 (1910).
 (¹¹) MOLDENHAUER et ROLL-HAUSEN, *Zeit. Anorg. Chem.*, 82, 132 (1913).

La valeur moyenne de $\frac{Q}{T}$ est de :

$$0,0318 \pm 0,002$$

pour les chlorures ammoniacaux se dissociant à une température absolue moyenne de 350° . Les deux hydrates considérés ne donnent que 0,028 tandis que les valeurs du rapport pour les autres systèmes varient de 0,028 à 0,034 sans que l'on puisse prétendre que la température de dissociation est pour quelque chose dans cette variation.

Les valeurs obtenues pour les chloroplatinates, chloroiridates et chlororhodates viennent confirmer cette conclusion.

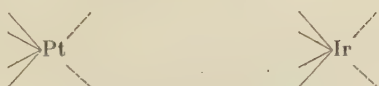
Ces corps se dissocient à des températures de 700° , supérieures aux températures de dissociation des chlorures ammoniacaux donnant pour $\frac{Q}{T}$ des valeurs à peine supérieures (7/1000) à celles obtenues pour ces composés.

Et pour un même groupe de systèmes semblables présentant pour T des différences pouvant atteindre 150° à 200° (chlorures ammoniacaux — chloroplatinates et chloroiridates), les valeurs de $\frac{Q}{T}$ oscillent autour de la valeur moyenne indépendamment de la température.

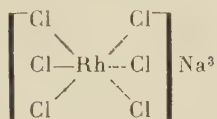
Il semblerait ainsi que chaque groupe de systèmes semblables ait pour $\frac{Q}{T}$ une valeur propre. Elle serait de 0,032 pour les chlorures ammoniacaux et seulement de 0,028 pour les hydrates, bien que nous ne puissions appuyer cette dernière valeur que sur deux exemples.

Pour les systèmes que nous avons étudiés, la valeur est 0,032 ou 0,033 selon que l'on tient compte ou non du chlororhodate de sodium. Ce corps, en effet, donne pour $\frac{Q}{T}$ une valeur plus faible que les autres composés, mais il faut remarquer que le rhodium est parmi les corps légers de la mine du platine alors que le platine et l'iridium sont parmi les corps

lourds du même groupe ; d'autre part, tandis que pour les chloroplatinates et chloro-iridates, les édifices moléculaires qui se détruisent sont semblables quant au nombre et à la nature de leurs liaisons :



le chlororhodate de sodium présente une constitution un peu différente :



Il serait par suite intéressant d'établir la valeur de $\frac{Q}{T}$ pour d'autres chlororhodates.

On constate aussi que le chlorure aurique dont la décomposition présente quelques analogies avec les équilibres que nous avons étudiés et plus particulièrement la transformation du chloro-iridate de potassium en chloro-iridite donne une même valeur pour la constante :

$$\frac{Q}{T} = 0,0326,$$

pour une température de 500^0 inférieure.

Nous aurions voulu comparer à ces résultats les valeurs de $\frac{Q}{T}$ obtenues pour la dissociation des chlorures d'iridium, mais les quelques tensions mesurées par Wheeler et Streicher ⁽⁴⁾ ne donnent pas des diagrammes assez réguliers pour qu'il soit possible de conclure à un résultat.

Cette conclusion de l'indépendance du rapport $\frac{Q}{T}$ avec la température est en désaccord avec l'hypothèse de Nernst

En effet, en vertu des deux principes de la thermodynami-

⁽⁴⁾ WHEELER et STREICHER, *D. Che. Ges.*, **46**, 1577 (1913).

que, si W est le travail maximum que peut produire une réaction, U l'énergie totale du système en réaction à une température absolue T , on a :

$$W - U = T \frac{dW}{dT} . \quad (1)$$

Nernst admet qu'au zéro absolu pour les corps solides et liquides, non seulement W et U sont égaux mais encore se rejoignent asymptotiquement, ce que l'on peut exprimer par l'égalité :

$$\lim. \frac{dW}{dT} = \lim. \frac{dU}{dT} \text{ pour } T = 0$$

ces limites étant 0.

Pour des modifications isothermes et réversibles comme celles que nous avons étudiées, la variation d'entropie à la température T est :

$$S_1 - S_0 = \frac{W - U}{T} = \frac{Q}{T}$$

ou d'après I :

$$S_1 - S_0 = \frac{dW}{dT} .$$

Il découle de l'hypothèse de Nernst que pour :

$$T = 0 \quad \lim. (S_1 - S_0) = 0$$

au voisinage du zéro absolu les transformations s'opèrent sans variation d'entropie.

Au delà, la variation d'entropie croîtrait approximativement comme le logarithme de la température absolue ainsi que le montrent les équations d'équilibre si l'on y introduit l'hypothèse :

$$\frac{dW}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0 \quad \text{pour } T = 0.$$

Ce qui est infirmé par les résultats que nous avons obtenus.

Il serait intéressant de vérifier cette conclusion par l'étude d'autres systèmes, oxydes, carbonates, etc. se dissociant à très haute température.

CHAPITRE III

COMPARAISON DES CHALEURS OBTENUES AU CALORIMÈTRE AUX CHALEURS CALCULÉES

Connaissant la chaleur de réaction à une température déterminée on peut calculer la chaleur de réaction à toute autre température par application de la loi de Kirchhoff :

$$Q_t = Q_{t_0} + \int_{t_0}^t (C - C') dt$$

où C et C' sont les capacités calorifiques du système avant et après la réaction.

Pour que ce calcul fût rigoureux, il faudrait connaître exactement, pour les différents corps réagissants, la variation de la chaleur spécifique avec la température.

Kopp, dans ses travaux sur les chaleurs spécifiques des sels, admit que la chaleur spécifique est une propriété additive et que la chaleur moléculaire d'un composé solide est égale à la somme des chaleurs atomiques des éléments le constituant.

Cette loi n'est qu'approchée, chaque élément a sa chaleur atomique, variant avec la température d'une façon qui lui est propre et selon les transformations allotropiques qu'il peut subir.

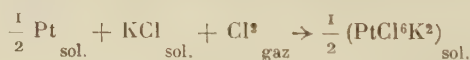
Berthelot (*Thermochimie*, I, p. 120) a groupé les chaleurs spécifiques des sels en les comparant aux chaleurs atomiques des métaux qui y figurent. Voici pour quelques-uns des chlorures :

Sels	Chaleur moléculaire	Chaleur atomique des métaux	Différence
KCl	12,8	6,5	6,3
NaCl	12,5	6,7	5,8
CaCl ²	18,4	6,8	5,8 × 2
ZnCl ²	18,4	6,2	6,1 × 1
SnCl ²	19,2	6,6	6,3 × 2
ZnCl ⁴ K ²	43,3	»	6,0 × 4
SnCl ⁶ K ²	55,5	»	6,0 × 6
PtCl ⁶ K ²	54,9	C _{Pt} = 6,2 (1)	6,0 × 6

Selon la loi de Kopp, le chlore engagé dans une molécule solide aurait une chaleur atomique voisine de 6 ne différant donc que de très peu des chaleurs atomiques des éléments solides. Les chlorures et les chlorosels justifient cette loi à la température ordinaire.

Ne connaissant pas les variations avec la température de la chaleur spécifique des chlorures et des chlorosels qui nous intéressent, nous admettrons que la loi de Kopp se vérifie encore aux températures supérieures. Si ce n'est pas rigoureux, cela semble au moins d'une approximation admissible puisque toutes ces chaleurs spécifiques varient généralement dans le même sens.

Dans le cas de la dissociation du chloroplatinate de potassium :



$$C - C' = \left(\frac{1}{2} C_{\text{Pt}} + C_{\text{KCl}} + C_{p_{\text{Cl}_2}} \right) - \frac{1}{2} C_{(\text{PtCl}_6\text{K}_2)}$$

($C_{p_{\text{Cl}_2}}$ = chal. mol. à pression constante)

On admettra que la différence :

$$\frac{1}{2} C_{(\text{PtCl}_6\text{K}_2)} - \frac{1}{2} C_{\text{Pt}} - C_{\text{KCl}}$$

(1) MAGNUS, *Ann. der Phys.*, 4, 48 (1915).

ne varie pas avec la température. Cette différence sera la même pour les trois chloroplatinates et aussi pour le chloro-iridate de potassium, puisque la chaleur atomique de l'iridium est égale à celle du platine (6,2 ⁽¹⁾) en prenant 193,1 comme poids atomique).

La chaleur moléculaire du chlore à pression constante est selon Pier ⁽²⁾

$$C_p = 7,685 + 0,0005 t$$

C'est une chaleur moyenne. Pour élever une molécule de chlore de t degrés à pression constante, il faut :

$$Q_p = (7,685 + 0,0005 t) t$$

La chaleur moléculaire vraie pour le chlore est donc :

$$\frac{dQ_p}{dt} = 7,685 + 0,0010 t$$

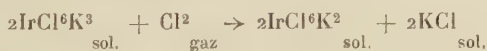
Dans le cas de la fixation d'une molécule de chlore pour former l'un des chloroplatinates ou le chloro-iridate

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} = C - C' &= 12,8 + 3,1 - 27,45 + 7,685 + 0,0010 t \\ &= - 3,87 + 0,0010 t \end{aligned}$$

en intégrant entre t_0 et t_1

$$Q_{t1} = Q_{t0} - 3,87 (t_1 - t_0) + 0,0005 (t_1^2 - t_0^2) \text{ cal. g.} \quad (1)$$

La formule 1 pour le système



devient tous calculs faits :

$$Q_{t1} = Q_{t0} - 5,11 (t_1 - t_0) + 0,0005 (t_1^2 - t_0^2)$$

et pour le système :



⁽¹⁾ VIOLLE, *C. R.*, **89**, 702 (1879).

⁽²⁾ PIER, *Zeitsch. Phys. Chem.*, **62**, 385 (1908).

en prenant :

$$C_{\text{Rh}} = 6,0 \text{ (}^1\text{)} :$$

$$Q_{t_1} = Q_{t_0} - 4,31 (t_1 - t_0) + 0,0005 (t_1^2 - t_0^2)$$

on prendra pour Q_{t_0} la chaleur de réaction calculée à la température normale de dissociation en degrés C. et pour t_1 la température moyenne à laquelle les expériences calorimétriques ont été faites :

$$t_1 = 17^0 \text{ C.}$$

Le tableau XVIII donne en regard les chaleurs déduites des résultats calorimétriques et les chaleurs calculées à l'aide des formules précédentes.

TABLEAU XVIII

Systèmes	Q mesuré	Q calculé
$\frac{1}{2} \text{ Pt} + \text{KCl} + \text{Cl}^2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{ PtCl}^6\text{K}^2 \quad . \quad . \quad .$	45,9 Cal.	41,3
$\frac{1}{2} \text{ Pt} + \text{NaCl} + \text{Cl}^2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{ PtCl}^6\text{Na}^2 \quad . \quad . \quad .$	40,6	36,8
$\frac{1}{2} \text{ Pt} + \frac{1}{2} \text{ BaCl}^2 + \text{Cl}^2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{ PtCl}^6\text{Ba} \quad . \quad . \quad .$	40,9	32,1
$\frac{1}{2} \text{ Ir} + \text{KCl} + \text{Cl}^2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{ IrCl}^6\text{K}^2 \quad . \quad . \quad .$	"	38,7
$2\text{IrCl}^6\text{K}^2 + \text{Cl}^2 \rightarrow 2\text{IrCl}^6\text{K}^2 + 2\text{KCl} \quad . \quad . \quad .$	"	35,3
$\frac{2}{3} \text{ Rh} + 2\text{NaCl} + \text{Cl}^2 \rightarrow \frac{2}{3} \text{ RhCl}^6\text{Na}^2 \quad . \quad .$	49,6	38,4

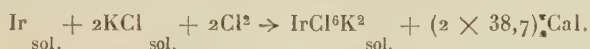
Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées montrent que nos renseignements sur les variations avec la température des chaleurs spécifiques des corps en réaction sont très insuffisantes et mettent en évidence la néces-

(¹) REGNAULT, *Ann. Chim. Phys.* [3], 63, 16 (1861).

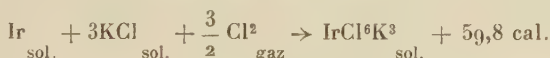
sité de ne se servir que des chaleurs déduites des courbes de dissociation pour le calcul du rapport $\frac{Q}{T}$.

Application à la transformation du chloro-iridate en chloro-iridite.

Si l'on admet approximativement comme chaleurs de réaction à la température ordinaire les chaleurs obtenues par les courbes de dissociation et les chaleurs spécifiques pour les deux transformations



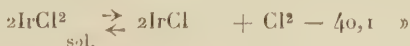
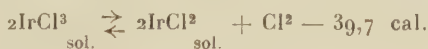
on obtient en ajoutant membre à membre :



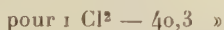
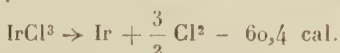
soit 39,8 calories pour 1 molécule de chlore absorbé.

Le chloro-iridite de potassium est donc plus stable que le chloro-iridate, ce qui découle déjà du seul examen des courbes d'équilibre (fig. 2).

Wölher et Streicher ⁽¹⁾ ont étudié la dissociation des chlorures d'iridium et en appliquant aux résultats obtenus le théorème de Nerst, ils purent calculer approximativement les chaleurs de transformation d'un chlorure à l'autre.

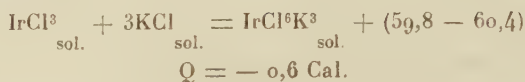


Ce qui donne :



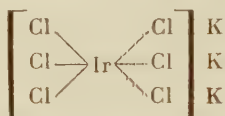
(1) WÖLHER et STREICHER, *loc. cit.*, p. 69.

Si l'on admet 59,8 Cal., comme chaleur de formation de IrCl^6K^3 il vient :

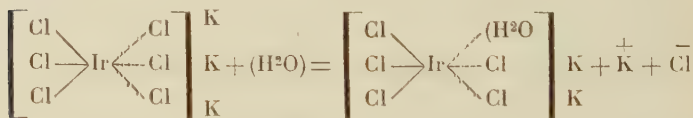


en admettant, par comparaison avec les chloro-platinates que 59,8 soit un peu faible, la valeur de Q , si elle est positive, ne dépasse pas quelques calories. La chaleur de dissolution de IrCl^6K^3 est environ $- 8$ Cal. celle de KCl , $- 4,4$ Cal. Si l'on admet que la chaleur de dissolution de IrCl^3 est du même ordre que celle de PtCl^4 : 19 Cal., la valeur de Q pour les composés à l'état dissous est encore plus faible.

Développée selon la théorie de Werner, la formule du chloro-iridite montre alors combien faibles doivent être, en totalité ou en partie, les liaisons secondaires



de l'iridium à l'intérieur du groupement complexe et l'on a là une explication de la facilité avec laquelle ce sel est décomposé par l'eau, même en solution assez peu concentrée, selon le schéma :



De son côté le chlorure iridique :



n'est stable à la température ordinaire qu'en solution chlorhydrique. Dès 60°, il se transforme partiellement en IrCl^3 . On peut donc admettre que la réaction :

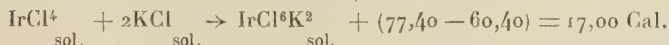


a un très faible effet thermique, de sorte que la formation du chlorure iridique :

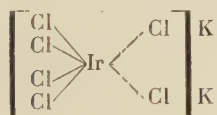


dégage à peu près la même quantité de chaleur que celle de IrCl^3 .

Dans ces conditions on a approximativement :

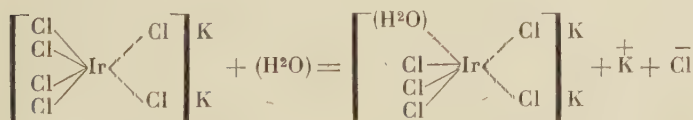


et la formule développée du chloro-iridate étant :

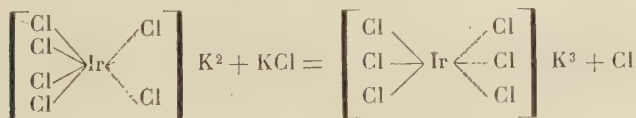


on peut admettre que les deux valences secondaires sont assez fortes tandis que l'une des valences normales est très faible.

Il suffit de dissoudre le chloro-iridate dans l'eau bouillante pour qu'il se transforme en partie en pentachoro-iridite hydraté :



Cette réaction en milieu aqueux est absolument du même genre de celle qui se passe vers 700^0 entre le chlorure de potassium solide et le chloro-iridate solide :



Dans les deux cas, c'est bien le passage du tétrachlorure au trichlorure, mais la valence normale de l'iridium est rem-

placée par une valence secondaire. Il faut remarquer d'ailleurs que dans le système :



le chlore atteint pour chaque température une tension supérieure à celle qu'il possède dans le système :



pour les mêmes températures.

Si, par exemple, on considère la tension normale, elle est atteinte :

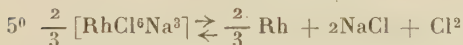
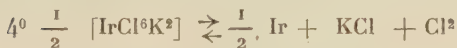
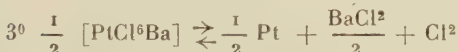
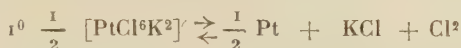
dans le système I à la tempér. $t = 737^0$

» » II » $t = 763^0$ (Whælber et Streicher).

CONCLUSIONS

En résumé :

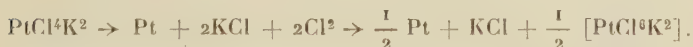
I. — Nous avons montré la réversibilité de la dissociation thermique des chlorosels suivants



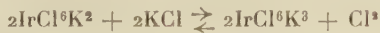
et pour chacun de ces systèmes monovariants, mesuré les tensions de dissociation jusqu'à deux atmosphères et tracé pour chacun les courbes logarithmiques de l'équilibre.

Cette étude nous a permis de montrer :

1^o Qu'aux environs de 700^o C., le chloroplatinite de potassium se transforme en chloroplatinate suivant les deux réactions successives :



2^o Que pour chaque température, en présence d'un excès de chlorure de potassium, la formation du chloro-iridate de potassium est limitée par la réaction réversible :



constituant un système monovariant dont nous avons mesuré les tensions de décomposition et donné la courbe logarithmique d'équilibre.

3^o Qu'à la température de fusion du chlorure de potassium, les tangentes aux courbes de dissociation du chloro-

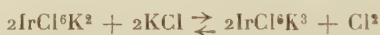
platinate et du chloro-iridate de potassium, subissent un brusque redressement sur l'axe des abscisses dû à la substitution d'une phase liquide à une phase solide à côté de la phase gazeuse ; ce redressement mesurant la chaleur moléculaire de fusion S du chlorure de potassium. Les courbes d'équilibre étant sensiblement des droites, le calcul de leur coefficient angulaire avant et après la fusion de KCl nous a donné

$$S = 5 \text{ Cal. environ.}$$

4° Que la tangente à la courbe de dissociation du chlororhodate de sodium se relève à la température de fusion du chlorure de sodium, et que l'on peut obtenir à partir de ce relèvement la chaleur moléculaire de fusion S de ce chlorure :

$$S = 5,67 \text{ Cal.}$$

5° Que la courbe d'équilibre du système :



au contraire, s'abaisse à la température de fusion de KCl, la phase liquide remplaçant la phase solide dans le premier membre de la réaction.

II. — 1° Nous avons mesuré au calorimètre ou déduit de ces mesures les chaleurs de dissolution ou de réaction inscrites dans le tableau XIX.

2° Par ces mesures, nous avons vérifié l'hypothèse de Thomsen-Pigeon sur les chloroplatinates : « La chaleur de formation de tous les chloroplatinates dissous, à partir des chlorures dissous, est la même ».

Mais pour la réaction :



relative au trois chloroplatinates étudiés, nous avons trouvé :

$$Q = 89 \text{ Calories.}$$

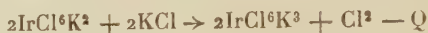
au lieu de 85 Calories, trouvé par Pigeon pour les chloroplatinates de sodium et de potassium.

TABEAU XIX

Réactions	Chaleurs mesurées kg. cal.	Réactions	Chaleurs déduites kg. cal.
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ sol.} + \text{aq.}$	- 12,15	$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba sol.} + 6\text{H}^{\text{o}}\text{O liq.}$	+ 10,10
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ sol.} + \text{aq.}$	+ 7,10	$\text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ sol.} + 12\text{H}^{\text{o}}\text{O liq.}$	+ 28,20
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba sol.} + \text{aq.}$	+ 9,05	$\text{Pt sol.} + 2\text{KCl diss.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} \text{ gaz.} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ diss.}$	+ 88,70
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba, } 6\text{H}^{\text{o}}\text{O} + \text{aq.}$	- 1,06	$\text{Pt sol.} + 2\text{NaCl diss.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} \text{ gaz.} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ diss.}$	+ 90,50
$\text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ sol.} + \text{aq.}$	+ 7,70	$\text{Pt sol.} + \text{BaCl}^{\text{e}} \text{ diss.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} \text{ gaz.} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba diss.}$	+ 88,70
$\text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}}, 12\text{H}^{\text{o}}\text{O} + \text{aq.}$	- 20,56	$\text{Rh sol.} + 3\text{NaCl diss.} + \frac{3}{2} \text{Cl}^{\text{e}} \text{ gaz.} = \text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ diss.}$	+ 85,7
$\text{IrCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ sol.} + \text{aq.}$	- 13,12	$\text{Pt sol.} + 2\text{KCl sol.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ sol.}$	+ 91,80
$\text{IrCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ sol.} + \text{aq.}$	- 7,90	$\text{Pt sol.} + 2\text{NaCl sol.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ sol.}$	+ 81,10
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{K}^{\text{e}} \text{ diss.} + \text{Co.}$	+ 100,90	$\text{Pt sol.} + \text{BaCl}^{\text{e}} \text{ sol.} + 2\text{Cl}^{\text{e}} = \text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba sol.}$	+ 81,80
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ diss.} + \text{Co.}$	+ 99,10	$\text{Rh sol.} + 3\text{NaCl sol.} + \frac{3}{2} \text{Cl}^{\text{e}} = \text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ sol.}$	+ 74,40
$\text{PtCl}^{\text{e}}\text{Ba diss.} + \text{Co.}$	+ 100,90		
$\text{RhCl}^{\text{e}}\text{Na}^{\text{e}} \text{ diss.} + \text{Co.}$	+ 56,50		

3° Nous avons montré que la réduction du chloro-iridate de potassium par le cobalt et même par le chlorure chromeux se fait en deux phases.

Première phase :

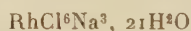


Deuxième phase :



cette deuxième phase étant beaucoup trop lente pour que Q' soit mesurable au calorimètre.

4° Nous avons eu au cours de cette seconde partie l'occasion de déterminer exactement la solubilité du chloro-iridate de potassium dans l'eau et de préciser la formule du chlororhodate de sodium hydraté :



III. — Nous avons tiré des courbes de l'équilibre la température normale de dissociation T , la chaleur de réaction Q à cette température et le rapport $\frac{Q}{T}$ pour chacun des systèmes étudiés.

Nous avons ainsi trouvé comme valeur moyenne du rapport pour nos six équilibres :

$$\frac{Q}{T} = 0,0325$$

Nous avons refait les mêmes calculs sur les courbes de dissociation d'un grand nombre de systèmes monovariants formés de solides et d'un seul gaz. Nous avons ainsi été amené à admettre que

$$\frac{Q}{T} = 0,032$$

pour les chlorures ammoniacaux ;

0,028 seulement pour les hydrates, et des valeurs oscillant entre 0,028 et 0,034 pour différents autres systèmes, hydrures, oxydes, carbonates, chlorures, sans que la température semble avoir une influence quelconque sur les variations du rapport.

Il y aurait donc pour chaque groupe de systèmes semblables une valeur du rapport $\frac{Q}{T}$ qui lui serait propre.

C'est ainsi que le chlorure aurique dont la décomposition peut se comparer à celle des chlorosels donne :

$$\frac{Q}{T} = 0,0326.$$

Et l'on peut remarquer que si le chlororhodate de sodium donne pour le rapport une valeur inférieure à celles obtenues pour les autres chlorosels, le rhodium ne figure pas dans le même groupe des métaux de la mine du platine que le platine et l'iridium. La constitution du chlororhodate quant à la nature des liaisons d'après la théorie de Werner serait différente de celle des chloroiridates et chloroplatinates.

Cependant cette différence demanderait à être précisée par l'étude de la dissociation d'autres chlororhodates. Nous nous proposons d'y revenir.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Phénomènes capillaires et énergie superficielle.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 Décembre 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

